



Etude des formes hydratées du sulfate de calcium (gypse-plâtres)

Bernard Guilhot

► To cite this version:

Bernard Guilhot. Etude des formes hydratées du sulfate de calcium (gypse-plâtres). Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1970. Français. NNT: . tel-00904218

HAL Id: tel-00904218

<https://theses.hal.science/tel-00904218>

Submitted on 14 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de Docteur de Spécialité
de CHIMIE MINERALE

par

Bernard GUILHOT



Etude des Formes Hydratées du Sulfate de Calcium (gypse — plâtres)

Soutenue le Mai 1970 devant la Commission d'examen

MM. J. BESSON

Président

L. BONNETAIN

J. GILBERT

M. SOUSTELLE

Examineurs

N° d'ordre

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de Docteur de Spécialité
de CHIMIE MINERALE

par

Bernard GUILHOT



Etude des Formes Hydratées du Sulfate de Calcium (gypse — plâtres)

Soutenue le Mai 1970 devant la Commission d'examen

MM. J. BESSON

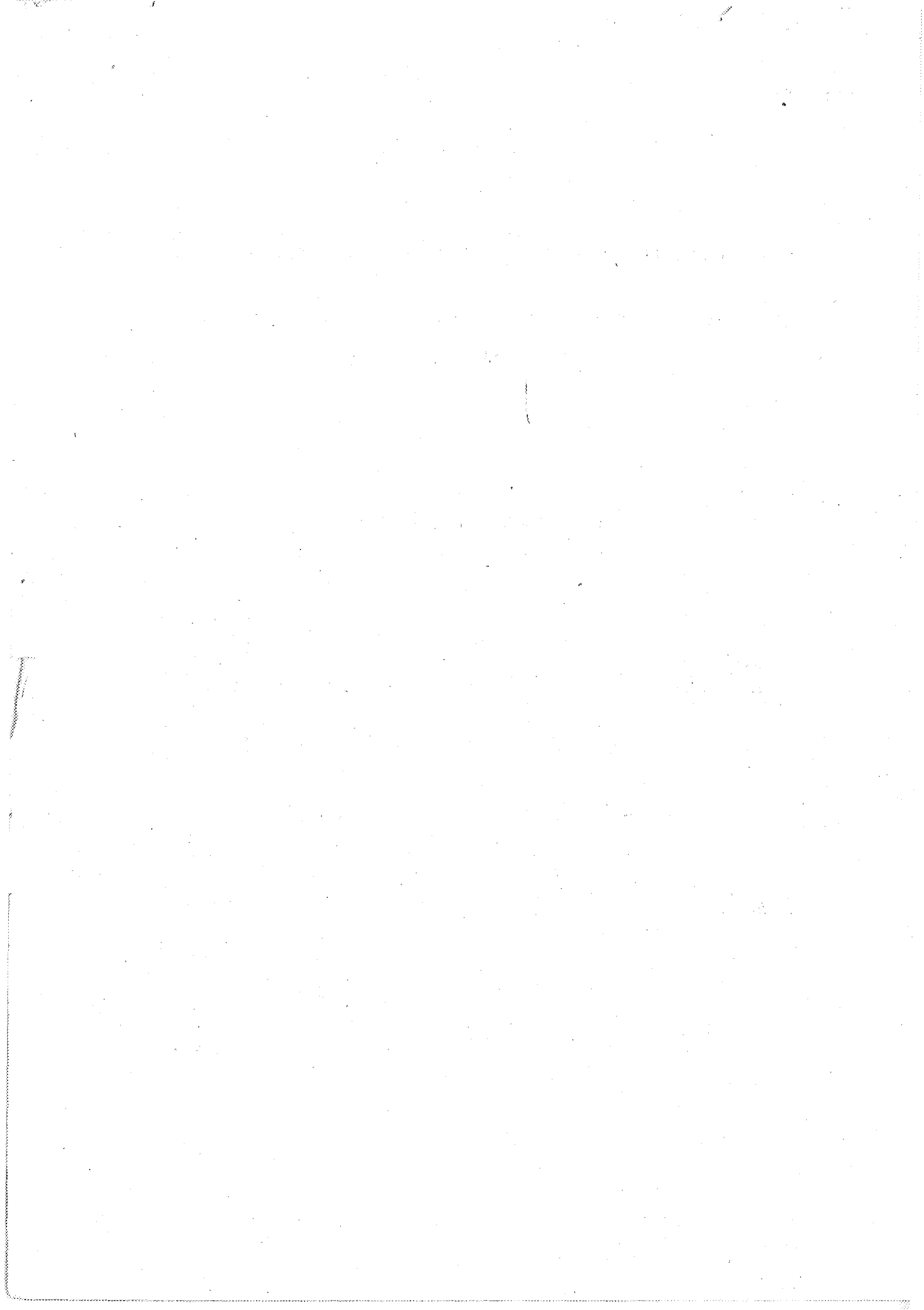
Président

L. BONNETAIN

J. GILBERT

M. SOUSTELLE

Examineurs



Doyen honoraire : Monsieur M. MORET
Doyen : Monsieur E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL Louis	Physique Expérimentale
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Calcul Différentiel et intégral
BENOIT Jean	Radioélectricité
CHENE Marcel	Chimie Papetière
FELICI Noël	Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Botanique
FALLOT Maurice	Physique Industriel
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
GALVANI Octave	Mathématiques
MOUSSA André	Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
SOUTIF Michel	Physique Générale
CRAYA Antoine	Hydrodynamique
REULOS René	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chimie Minérale
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT François	Mathématiques
Mlle LUTZ Elizabeth	Mathématiques
MM. FLAMBERT Maurice	Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
DESSAUX Georges	Physiologie Animale
PILLET Emile	Physique Industrielle-Electrotechnique
YOCCOZ Jean	Physique Nucléaire théorique
DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
GERBER Robert	Mathématiques
PAUTHENET René	Electrotechnique
MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
BARJON Robert	Physique Nucléaire
BARBIER Jean-Claude	Physique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
KLEIN Joseph	Mathématiques
VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
ARNAUD Paul	Chimie
SENGEL Philippe	Zoologie
BARNOUD Fernard	Biosynthèse de la Cellulose
BRISSENEAU Pierre	Physique
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique

Mme KOFER Lucie
 MM. DEGRANGE Charles
 PEBAY-PEROULA Jean-Claude
 RASSAI André
 DUCROS Pierre
 DODU Jacques
 ANGLES D'AURIAC Paul
 LACAZE Albert
 GASTINEL Noël
 GIRAUD Pierre
 PERRET René
 PAYAN Jean-Jacques
 CAUQUIS Georges
 RENARD Michel

Botanique
 Zoologie
 Physique
 Chimie Systématique
 Cristallographie Physique
 Mécanique Appliquée I.U.T.
 Mécanique des Fluides
 Thermodynamique
 Analyse Numérique
 Géologie
 Servo-Mécanisme
 Mathématiques Pures
 Chimie
 Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GIDON Paul
 Mme BARBIER M. Jeanne
 Mme SOUTIF Jeanne
 MM. COHEN Joseph
 DEPASSEL R.
 GLENAT René
 BARRA Jean
 COUMES André
 PERRIAUX Jacques
 ROBERT André
 BIARREZ Jean
 BONNET Georges
 BONNETAIN Lucien
 DEPOMMIER Pierre
 HACQUES Gérard
 POLOUJADOFF Michel
 Mme KAHANE Josette
 Mme BONNIER Jane
 MM. VALENTIN Jacques
 REBECQ Jacques
 DEPORTES Charles
 SARROT-REYNAULD Jean
 BERTRANDIAS J. Paul
 AUBERT Guy

Géologie
 Electrochimie
 Physique
 Electrotechnique
 Mécanique des Fluides
 Chimie
 Mathématiques Appliquées
 Electronique
 Géologie et Minéralogie
 Chimie Papetière
 Mécanique Physique
 Electronique
 Chimie Minérale
 Physique Nucléaire-Génie Atomique
 Calcul Numérique
 Electrotechnique
 Physique
 Chimie
 Physique
 Biologie
 Chimie
 Géologie
 Mathématiques Appliquées
 Physique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RODRIGUES Alexandre
 RADHAKRISHNA

Mathématiques Pures
 Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCE

MM. LANCIA Roland
 Mme BOUCHE Liane
 MM. KAHANE André
 DOLIQUE Jean-Michel
 BRIERE Georges
 DESRE Georges
 LAJZEROWICZ Joseph
 LAURENT Pierre
 Mme BERTRANDIAS Françoise
 LONGUEUE J. Pierre

Physique Atomique
 Mathématiques
 Physique Générale
 Electronique
 Physique
 Chimie
 Physique
 Mathématiques Appliquées
 Mathématiques Pures
 Physique

MM. SOHM Jean-Calude
 ZADWORY François
 DURAND Francis
 CARLIER Georges
 PFISTER Jean-Claude
 CHIBON Pierre
 IDELMAN Simon
 BLOCH Daniel
 MARTIN-BOUYER Michel
 SIBILLE Robert
 BRUGEL Lucien
 BOUVARD Maurice
 RICHARD Lucien
 PELMONT Jean
 BOUSSARD Jean-Claude
 MOREAU René
 ARMAND Yves
 BOLLINET Louis
 KUHN Gérard
 PEFFEN René
 GERMAIN Jean-Pierre
 JOLY Jean René
 Mlle PIERY Yvette
 MM. BERNARD Alain
 MOHSEN Tahsin
 CONTE René
 LE JENTER Noël
 LE ROY Philippe
 ROMIER Guy
 VIALON Pierre
 BENZAKEN Claude
 MAYNARD Roger
 DUSSAUD René
 BELORIZKY Elie
 Mme LAJZEROWICZ Jeannine
 M. JULLIEN Pierre
 Mme RINAUDO Marguerite
 MM. BLIMAN Samuel
 BEGUIN Claude
 NEGRE Robert

Electrochimie
 Electronique
 Chimie Physique
 Biologie Végétale
 Physique
 Biologie Animale
 Physiologie Animale
 Electrotechnique I.P.
 Chimie (C.S.U. Chambéry)
 Construction Mécanique (I.U.T.)
 Energétique I.U.T.
 Hydrologie
 Botanique
 Physiologie Animale
 Mathématiques Appliquées (I.P.G.)
 Hydraulique I.P.G.
 Chimie I.U.T.
 Informatique I.U.T.
 Energétique I.U.T.
 Chimie I.U.T.
 Mécanique
 Mathématiques Pures
 Biologie Animale
 Mathématiques Pures
 Biologie (C.S.U. Chambéry)
 Mesures Physiques I.U.T.
 Génie Electrique Electronique I.U.T.
 Génie Mécanique I.U.T.
 Techniques Statistiques quantitatives I.U.T.
 Géologie
 Mathématiques Appliquées
 Physique
 Mathématiques (C.S.U. Chambéry)
 Physique (C.S.U. Chambéry)
 Physique (C.S.U. Chambéry)
 Mathématiques Pures
 Chimie
 E.I.E.
 Chimie Organique
 I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. YAMADA Osamu
 NAGAO Makoto
 CHEEKE John
 BOUDOURIS Georges
 BULLEMER Bernhard
 BENENSON Walter

Physique du Solide
 Mathématiques Appliquées
 Thermodynamique
 Radioélectricité
 Spectrométrie Physique
 Physique Nucléaire

A mes parents

A ma femme

A Christel

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Cinétique Hétérogène du Département de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je prie Monsieur M.SOUSTELLE, Maître de Recherche, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, de trouver ici l'expression de ma plus vive reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie Monsieur le Professeur J.GILBERT qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et participer à ce jury.

Tous mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur J.BESSON, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury et à Monsieur le Professeur L.BONNETAIN, Directeur adjoint, qui a aimablement accepté d'en être membre.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur L.NELTNER, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui a bien voulu faciliter la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie mes camarades du laboratoire, en particulier Monsieur J.J.GARDET, et tous les membres du personnel pour les services qu'ils m'ont toujours spontanément rendus.

INTRODUCTION

CHAPITRE I

Variance des systèmes hydrates salins- vapeur d'eau

CHAPITRE II

Appareillage

- thermogravimétrie
- analyse thermique différentielle
- radiocristallographie
- autres techniques

CHAPITRE III

Préparation et propriétés cristallographiques du sulfate de calcium dihydraté

CHAPITRE IV

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté

CHAPITRE V

Equilibre entre la vapeur d'eau et les produits de déshydratation du sulfate de calcium dihydraté

CHAPITRE VI

Interprétation des résultats

CONCLUSION

INTRODUCTION

Le sulfate de calcium dihydraté que l'on trouve à l'état naturel sous forme de gypse est également un sous produit d'une préparation de l'acide orthophosphorique. La principale application de ce matériau est la préparation du plâtre, que l'on considère souvent comme un hémihydrate du sulfate de calcium. Etant donné l'intérêt industriel de ce produit (en 1967 la production française de plâtre a été de 2,5 Mt) un grand nombre de travaux ont été effectués tant sur les conditions de la déshydratation du gypse que sur la nature des produits obtenus. Cependant, on constate que les conclusions des différents auteurs sont souvent très divergentes.

Dans le cadre général des recherches effectuées au laboratoire, nous désirions entreprendre une étude sur la cinétique de la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté. Compte tenu des données de la littérature, il s'est avéré nécessaire, avant d'aborder les études cinétiques, d'effectuer une recherche systématique sur la composition et la structure des produits obtenus au cours de la déshydratation. C'est l'objet de ce travail.

Nous nous sommes efforcé d'opérer avec un solide initial de composition et de structure connues et reproductibles.

Deux types d'expériences ont été effectuées suivant la nature de l'atmosphère gazeuse au-dessus du solide.

- des expériences sous air, en présence de l'atmosphère normale du laboratoire, avaient pour but, d'une part la mise au point de l'appareillage par comparaison avec les résultats signalés dans la littérature, d'autre part, il s'agissait de se rapprocher des conditions habituelles d'utilisation du gypse.

De plus, associés à des expériences effectuées sous vide dynamique (10^{-3} Torr) les résultats obtenus sous air nous ont permis de délimiter l'intervalle de température intéressant. Il convient en outre de remarquer que sous vide dynamique la pression partielle de vapeur d'eau est pratiquement nulle (de l'ordre de 10^{-5} Torr).

- Ce n'est qu'en la présence d'une atmosphère gazeuse parfaitement définie qu'il est possible d'obtenir des résultats reproductibles ayant une signification certaine. Une deuxième série d'expériences effectuées en présence de vapeur d'eau pure sous des pressions déterminées nous ont permis de déceler avec précision l'influence des différents paramètres et d'expliquer les résultats obtenus sous air.

Notre exposé est divisé en six chapitres.

Dans le premier, nous avons été amené à envisager une classification des équilibres entre la vapeur d'eau et les hydrates salins solides, fondée sur la variance du système.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de l'appareillage que nous avons utilisé. Le nombre de techniques relativement important que nous avons mises en oeuvre (Thermogravimétrie, Thermoradiocristallographie, Analyse Thermique différentielle, Microcalorimétrie ...) s'explique par la nécessité de vérifier certains résultats et d'obtenir le maximum d'informations complémentaires les unes des autres.

Le troisième chapitre décrit la préparation du sulfate de calcium dihydraté. Sa caractérisation radiocristallographique et analytique nous a permis de définir un solide aux propriétés reproductibles.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes efforcé de déterminer les conditions de déshydratation du sulfate de calcium dihydraté sous air et sous atmosphère de vapeur d'eau pure. Les résultats obtenus nous ont conduit, dans le cinquième chapitre, à une étude des équilibres entre la vapeur d'eau et les produits de la décomposition du gypse.

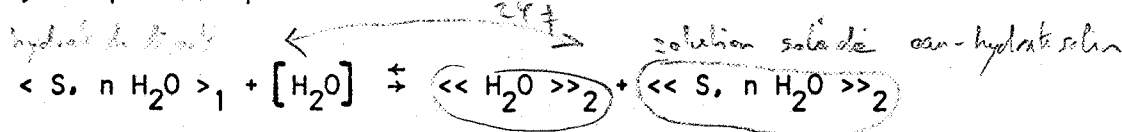
Le sixième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux décrits dans les chapitres précédents. Ces résultats nous permettent de définir la nature des formes sous-hydratées du sulfate de calcium et d'expliquer les modes de dégradation du produit dihydraté.

- . CHAPITRE I . -

VARIANCE DES SYSTEMES HYDRATES SALINS - VAPEUR D'EAU

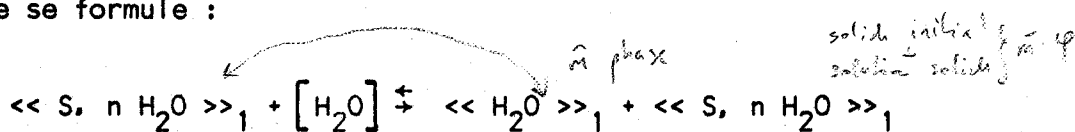
On peut envisager différents types d'équilibre (1) entre la vapeur d'eau et un hydrate salin de formule $S, n H_2O$: n étant un nombre entier ou fractionnaire positif ou nul.

En supposant l'existence d'une solution solide entre l'eau et l'hydrate salin, l'équilibre peut s'écrire de la manière suivante :



Le nombre de constituants indépendants est égal à 2 ; il y a 2 variables physiques : la pression et la température et 3 phases présentes à l'équilibre. La variance du système est donc égale à 1.

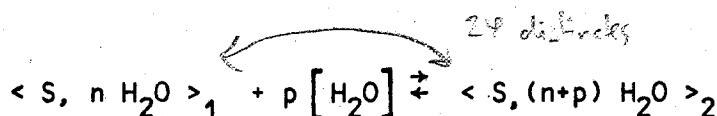
Si la solution solide formée et l'hydrate initial sont miscibles, l'équilibre se formule :



Le nombre de phases à l'équilibre n'est que de 2 ; l'équilibre est donc divariant.

Admettons l'existence d'un hydrate de degré d'hydratation supérieur à n et désignons-le par : $S (n+p) H_2O$, p étant un nombre positif, entier ou fractionnaire.

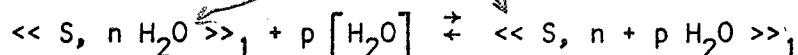
Si les deux hydrates sont totalement immiscibles, l'équilibre s'écrit :



Le nombre de constituants indépendants est égal à 2 et il y a 3 phases à l'équilibre; le système est donc univariant.

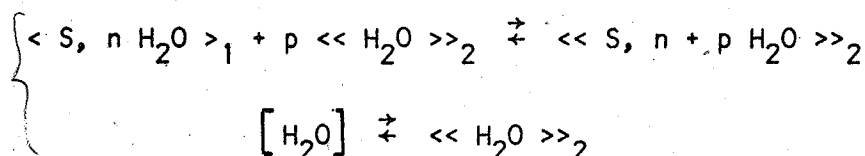
C'est le cas le plus fréquemment rencontré dans la littérature.

Dans le cas où l'hydrate formé est miscible au solide initial, l'équilibre s'écrit :

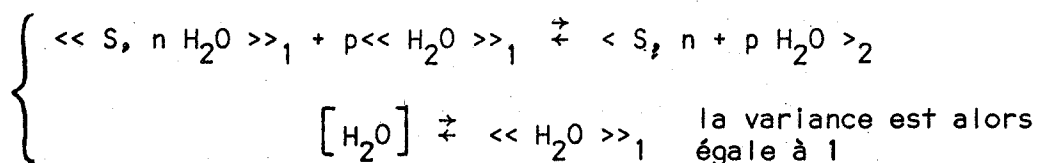


Le nombre de phases à l'équilibre est égal à 2 (solution solide et phase gazeuse). La variance du système est donc égale à 2.

L'hydrate formé et l'eau peuvent être miscibles, d'où l'écriture :



Enfin, on peut envisager une miscibilité totale entre l'eau et l'hydrate initial et dans ces conditions les équilibres se formuleront :



Nous avons supposé que les différentes solutions solides renfermaient au plus deux constituants. Dans tous les cas, la variance pourra s'écrire :

$$v = 3 - \psi_s \quad \psi_s \text{ désignant le nombre de phases solides}$$

Le tableau I donne les modèles thermodynamiques compatibles avec les variances 2 et 1.

ϕ_S	v	n° du modèle	Formulation du modèle
1	2	1	$\langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_1 + [H_2O] \rightleftharpoons \langle\langle H_2O \rangle\rangle_1 + \langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_1$
		2	$\langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_1 + p [H_2O] \rightleftharpoons \langle\langle S, (n+p) H_2O \rangle\rangle_1$
2	1	3	$\langle S, n H_2O \rangle_1 + p [H_2O] \rightleftharpoons \langle S, (n+p) H_2O \rangle_2$
		4	$\langle S, n H_2O \rangle_1 + [H_2O] \rightleftharpoons \langle\langle H_2O \rangle\rangle_2 + \langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_2$
		5	$\langle S, n H_2O \rangle_1 + p \langle\langle H_2O \rangle\rangle_2 \rightleftharpoons \langle\langle S, (n+p) H_2O \rangle\rangle_2$ $[H_2O] \rightleftharpoons \langle\langle H_2O \rangle\rangle_2$
		6	$\langle\langle S, n H_2O \rangle\rangle_1 + p \langle\langle H_2O \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons \langle S, (n+p) H_2O \rangle_2$ $[H_2O] \rightleftharpoons \langle\langle H_2O \rangle\rangle_1$

TABLEAU 1

Tableau récapitulatif des résultats du paragraphe I

- . C H A P I T R E I I . -

APPAREILLAGE

Nous avons étudié les différentes formes hydratées du sulfate de calcium au moyen de trois techniques expérimentales principales :

la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et la radiocristallographie.

Afin de préciser certains résultats, nous avons accessoirement utilisé la microcalorimétrie et la microscopie électronique.

A - THERMOGRAVIMETRIE

1. Utilisation d'une balance à hélice de quartz type "Mac BAIN"

L'étude thermogravimétrique, pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à la pression de vapeur saturante à la température ambiante a été réalisée avec une balance à hélice de quartz du type "Mac Bain".

Ce montage est représenté sur la figure 1. La balance comporte un dispositif suiveur automatique construit par "SETARAM" (2).

Le ressort porte à sa partie inférieure un équipage mobile constitué par un aimant A et un noyau de matériau magnétique doux N solidaires l'un de l'autre, filiformes, de très faibles masses et enrobés de quartz. La nacelle est suspendue à l'extrémité inférieure.

Au niveau de l'équipage et à l'extérieur du tube enveloppe, un ensemble constitué par un transformateur différentiel T et un solénoïde S solidaires l'un de l'autre et placés de façon qu'à l'équilibre le fer doux soit symétrique ./..

par rapport au centre de symétrie du transformateur différentiel et qu'un pôle de l'aimant soit au centre de symétrie du solénoïde.

Le transformateur différentiel donne un signal proportionnel à l'écart de position du noyau par rapport à son centre de symétrie.

Ce signal convenablement amplifié, transformé et redressé donne un courant continu qui, parcourant le solénoïde, produit un champ magnétique dont l'action sur l'aimant tend à s'opposer à tout déplacement du noyau. Ce courant continu proportionnel à la variation de masse de l'échantillon, est enregistré sur un appareil potentiométrique "SEFRAM".

Ce système a l'avantage de donner une position fixe à la nacelle quelle que soit la variation de masse. Cette propriété est importante : si la nacelle est placée dans un four, elle reste ainsi toujours dans la même zone du four. De plus, il amortit les oscillations du ressort lors de l'introduction d'un gaz par exemple. L'élongation étant constamment nulle, la sensibilité est maximale.

La charge maximale et la sensibilité de la balance dépendent du ressort utilisé. Le système magnétique décèle un déplacement de $1/100$ de mm. Nous avons utilisé un ressort fabriqué par "QUARTZ et SILICE" de charge maximale 3 g et d'allongement 18 cm par g de surcharge ; d'où une sensibilité de la balance de $5,5 \cdot 10^{-5}$ g.

Le ressort est thermorégulé par une circulation d'eau à une température T_1 dans une jaquette à double paroi J.

La partie inférieure de la balance est placée à l'intérieur d'une enceinte thermorégulée à la même température.

Le tube laboratoire situé dans le four est terminé par un ballon qui permet d'établir dans l'appareil des pressions constantes de vapeur d'eau.

La double paroi de la jaquette joue le rôle de paroi anticondensation en même temps qu'elle assure la thermorégulation du ressort à hélice de quartz, le coefficient d'élasticité du ressort étant variable avec la température.

L'échantillon d'environ 50 mg est chauffé dans un four tubulaire d'axe vertical refroidi par une jaquette d'eau à la température T_1 . La température ./..

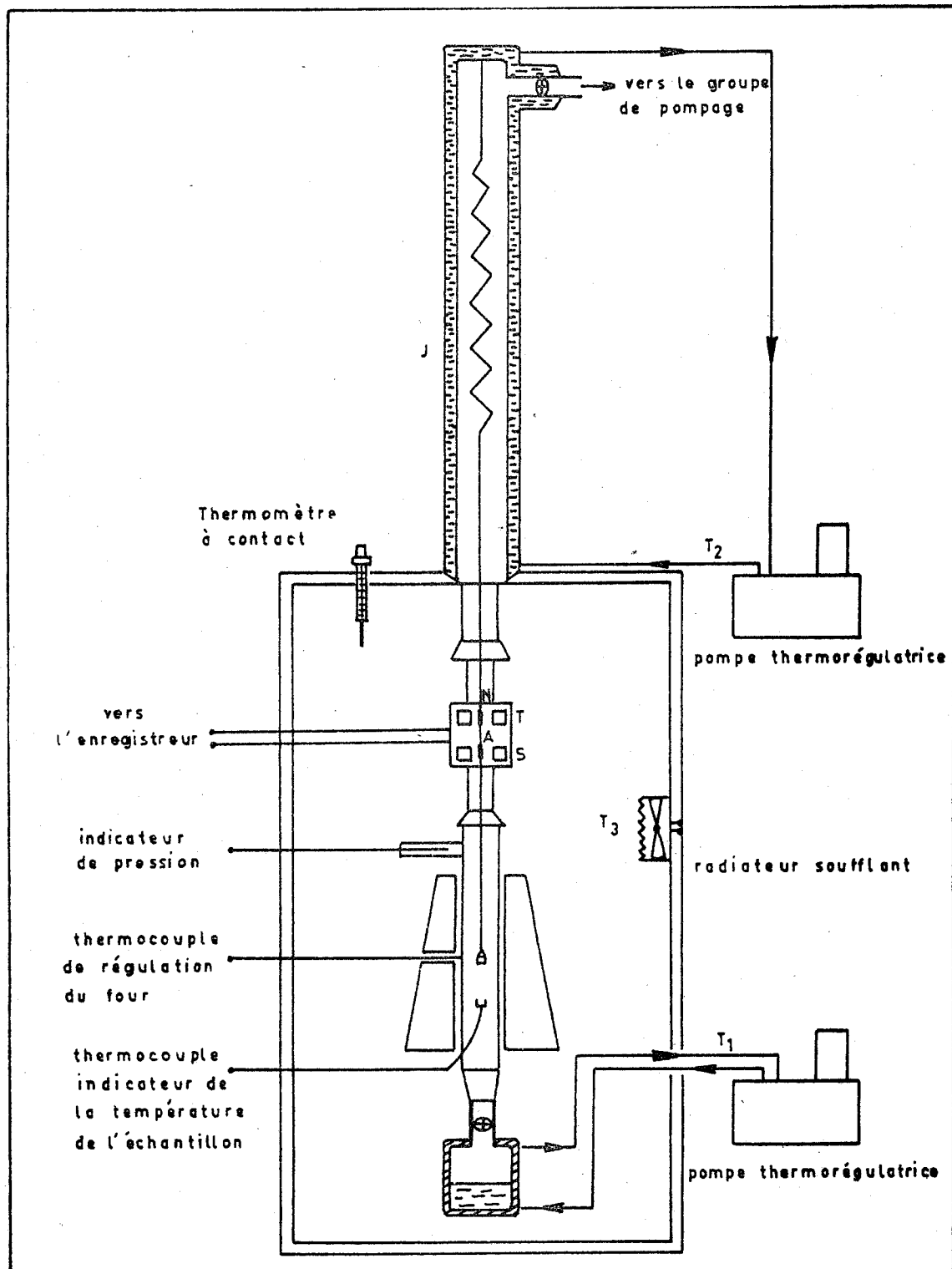


Fig.1 Thermobalance Mac Bain
permettant de travailler sous pression de
vapeur d'eau contrôlée

du four est programmée par l'intermédiaire d'un thermocouple Fer-Constantan relié à un programmeur-régulateur "SETARAM PRT 3000" à actions, proportionnelle, intégrale et dérivée. Le repérage de la température de l'échantillon a fait l'objet d'une étude préalable qui avait pour but de délimiter la zone du four homogène en température. Le creuset porte-échantillon est placé dans cette zone au-dessus d'un autre creuset de même nature et solidaire du tube laboratoire. Ce dernier creuset est rempli du solide à analyser dans lequel plonge la soudure chaude d'un thermocouple Fer-Constantan. L'enregistrement de la température apparaît ainsi comme une véritable courbe d'analyse thermique directe.

2. Utilisation d'une électrobalance "CAHN"

L'étude thermogravimétrique, sous air, sous vide et sous pression de vapeur d'eau inférieure à 20 torrs, a été réalisée avec une électrobalance "CAHN RH", dont la sensibilité (10^{-6} g) est supérieure à celle de la balance "Mac BAIN". L'électrobalance "CAHN" est associée à un enregistreur deux voies "HONEYWELL", permettant les enregistrements simultanés de la masse et de la température.

Comme la balance "Mac BAIN", l'électrobalance "CAHN" est équipée d'un four et d'un programmeur-régulateur de température ainsi que d'un dispositif permettant de fixer les pressions de vapeur d'eau.

Le porte-échantillon est un cylindre en verre Pyrex de très faible masse, de diamètre tel que le fond soit tapissé d'une mince couche de la poudre à étudier. L'échantillon avait une masse de 50 mg.

L'électrobalance "CAHN" est en outre équipée d'un dérivateur associé à un enregistreur "MECI" qui permet de tracer les courbes $\frac{d \Delta m}{dt}$ en fonction du temps.

Dans le cas de l'utilisation de la balance "Mac BAIN", les courbes dérivées ont été tracées sur ordinateur "IBM 1130" à partir de points relevés sur les courbes intégrales (3).

B - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Nous avons utilisé un appareil d'analyse thermique différentielle "SETARAM, version 1000°C séparée" (4).

Nous disposions de deux têtes de mesure différentes, caractérisées toutes deux par une symétrie ternaire, c'est-à-dire comportant trois coupelles ; l'une contient l'échantillon à étudier, la seconde l'échantillon de référence (Al_2O_3). La troisième contient encore l'échantillon de référence et permet le repérage de la température. Les thermocouples sont en Platine - Platine Rhodié à 10 % de Rhodium.

Nos premières études ont été faites avec une tête à coupelles cylindriques de Platine, dont la contenance est d'environ 50 mg ; les thermocouples étaient protégés par un doigt de gant. Cette tête est coiffée d'un tube en quartz de faible volume.

La plupart de nos résultats ont été obtenus avec une tête à micro-creusets en forme de calotte sphérique. Dans ce cas, le creuset en platine constitue l'un des éléments du thermocouple. Le produit est étalé en une mince couche qui favorise les interactions avec la phase gazeuse et sa quantité est d'environ 2,5 mg.

Le four utilisé et le programmeur de température sont identiques à ceux déjà utilisés en thermogravimétrie.

Les résultats sont consignés sur un enregistreur galvanométrique à deux plumes "GRAPHIRAC" ; une plume donne les variations de température, l'autre enregistre la différence de température ΔT entre le creuset contenant l'échantillon à étudier et le creuset contenant l'échantillon de référence. La sensibilité la plus couramment utilisée pour la voie ΔT est de 50 μV .

C - RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Nous avons utilisé un diffractomètre "C.G.R. Theta 60" équipé d'un compteur proportionnel. La raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe.

Le goniomètre est équipé d'un four à résistance de Kanthal (Licence C.N.R.S., invention Barret-Gérard) permettant de travailler jusqu'à 900°C.

La résistance du four est alimentée par une tension réglable stabilisée. La régulation de température est assurée par un dispositif "tout ou peu", commandé par un thermocouple placé à l'intérieur du four (5).

Un second thermocouple situé à l'intérieur de l'échantillon permet d'en déterminer la température. Il est relié pour cela à un indicateur de température "CORECI".

Le diffractomètre est en outre équipé d'un dispositif dit "de balayage" qui permet d'imprimer au compteur proportionnel un mouvement de va et vient dans une zone choisie (6).

L'enregistrement simultané de la température et du "diffractogramme-balayage" permet de suivre l'évolution de la structure en fonction de la température et du temps.

Un groupe de pompage permet de réaliser un vide de 10^{-3} torr dans le four.

D - AUTRES TECHNIQUES

- Microcalorimétrie

Nous avons utilisé un microcalorimètre "CALVET" modèle "Haute température" qui permet de travailler jusqu'à 800°C.

- Microscopie électronique

L'appareil utilisé est un microscope électronique "J.E.O.L.CO JEM 7" dont le grossissement peut varier de 1000 à 250.000.

E - DISPOSITIF PERMETTANT DE TRAVAILLER SOUS PRESSION CONSTANTE DE VAPEUR D'EAU

Pour opérer sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure, nos installations sont reliées à un ballon à double paroi entre lesquelles circule un liquide dont la température est rigoureusement réglée, soit par un cryostat, soit par une pompe thermorégulatrice "LAUDA".

L'enceinte interne du ballon contient de l'eau bidistillée. La température de l'eau fixe la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte de mesure.

Aux pressions de vapeur d'eau supérieures à la pression saturante à la température ambiante, il convient d'éviter tout point froid susceptible de modifier la pression fixée par le ballon. Ceci a été réalisé en plaçant l'ensemble de l'appareillage dans une enceinte chauffée par un radiateur électrique associé à un ventilateur. La température interne de l'enceinte est régulée par un thermomètre à contact, à une valeur légèrement supérieure à celle de l'eau du ballon.

Pour faire le vide dans l'enceinte de mesure avant d'introduire la vapeur d'eau, on utilise :

- une pompe à palettes à deux étages,
- une pompe à diffusion de vapeur d'huile refroidie par une circulation d'eau et un piège à azote liquide.

La pression est contrôlée dans l'enceinte à l'aide d'une jauge "Pirani".

- . C H A P I T R E I I I . -

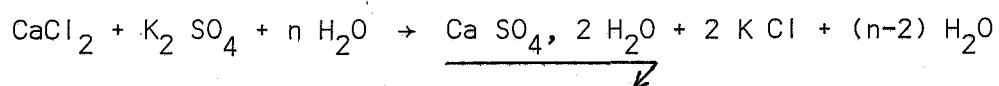
PREPARATION ET PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES
DU SULFATE DE CALCIUM DIHYDRATE

A - OBTENTION DU SULFATE DE CALCIUM DIHYDRATE PUR

A priori, la déshydratation de la forme dihydratée doit conduire à une forme sous-hydratée. La présence dans le produit de départ de traces de formes sous-hydratées influe théoriquement sur la cinétique de la réaction de décomposition. Par conséquent, il faut en premier lieu s'assurer de la pureté du produit de départ.

L'analyse aux rayons X du sulfate de calcium "Prolabo R.P" a mis en évidence des raies étrangères que l'on retrouve dans le cliché de poudre d'une forme sous-hydratée. Nous avons donc préparé le produit de départ au laboratoire.

Selon PASCAL (7), la préparation du sulfate de calcium dihydraté s'opère en faisant agir des ions sulfate provenant de l'acide sulfurique ou d'un sulfate sur une solution concentrée chaude d'un sel de calcium. On obtient ainsi un précipité de sulfate dihydraté que l'on sèche à l'air et à une température suffisamment basse (40°C environ) pour éviter la déshydratation du produit préparé. Nous avons donc fait agir, en solution, du chlorure de calcium sur du sulfate de potassium, ce qui conduit à la réaction :



L'étude aux rayons X du produit ainsi préparé a permis de constater la disparition des raies étrangères observées dans le cas du produit "Prolabo" et la concordance des autres raies du cliché avec celles de la fiche A.S.T.M. du sulfate de calcium dihydraté.

Nous avons pu vérifier d'autre part l'exactitude de la formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ par dosage du calcium au spectrophotomètre de flammes.

Le solide obtenu a été tamisé, et notre étude a porté sur la fraction qui a passé à travers le tamis de 35 microns.

B - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU SULFATE DE CALCIUM DIHYDRATE

Il existe de nombreuses divergences entre les résultats obtenus par les différents auteurs qui ont étudié, aux rayons X, la structure du sulfate de calcium dihydraté, que celui-ci soit d'origine naturelle, sous forme de gypse, ou artificielle. Si tous s'accordent à trouver une symétrie monoclinique, les dimensions de la maille sont loin de faire l'unanimité.

Ainsi, pour DES CLOIZEAUX (8), la maille élémentaire contient 8 groupements formulaires $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et ses paramètres sont :

$$a = 10,47 \text{ \AA} \quad b = 15,15 \text{ \AA} \quad c = 6,28 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 98^\circ 58'$$

Pour d'autres auteurs, la maille ne contient que 4 groupements formulaires. Parmi eux, WOOSTER (9) propose les paramètres suivants :

$$a = 10,47 \text{ \AA} \quad b = 15,15 \text{ \AA} \quad c = 6,51 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 151^\circ 33'$$

BRAGG (10) trouve :

$$a = 5,57 \text{ \AA} \quad b = 15,15 \text{ \AA} \quad c = 6,51 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 118^\circ 23'$$

DE JONG et BOUMAN (11) donnent les valeurs :

$$a = 5,36 \text{ \AA} \quad b = 15,15 \text{ \AA} \quad c = 6,23 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 113^\circ 50'$$

GILLERY (12) propose, quant à lui,

$$a = 5,68 \text{ \AA} \quad b = 15,18 \text{ \AA} \quad c = 6,51 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 118^\circ 23'$$

L'étude radiocristallographique du sulfate de calcium dihydraté a été effectuée sous air au moyen du dispositif décrit dans le chapitre précédent.

A 25°C, le cliché de poudre a donné les résultats rassemblés dans le tableau II.

h k l	d _{observé} (Å)	d _{calculé} (Å)	I/I ₀
0 2 <u>0</u>	7,615	7,596	100
1 2 1	4,285	4,281	30
0 3 1 } 0 4 <u>0</u> }	3,801	3,798 3,799	30
1 1 <u>2</u>	3,173	3,174	< 1
1 4 1	3,064	3,064	50
0 0 2	2,871	2,8705	4
2 1 <u>1</u>	2,785	2,878	2
0 5 1 } 0 2 2 }	2,690	2,686 2,685	5
1 5 <u>0</u> } 2 0 2 }	2,590	2,593 2,589	2
0 6 0	2,532	2,532	2
2 0 <u>0</u>	2,491	2,494	< 1
2 2 2	2,453	2,453	2
1 4 <u>1</u>	2,405	2,404	1
1 5 <u>2</u>	2,218	2,218	7
2 4 <u>2</u>	2,139	2,140	1
1 2 3	2,082	2,082	7
1 7 0	1,991	1,990	2
2 1 1	1,960	1,954	< 1
0 6 2 } 0 1 <u>3</u> }	1,900	1,899 1,898	10
3 0 <u>2</u>	1,880	1,879	2
2 6 <u>2</u>	1,811	1,811	8
3 2 1	1,792	1,798	5
2 6 <u>0</u>	1,776	1,777	6
2 5 <u>3</u>	1,740	1,749	< 1
3 2 <u>3</u>	1,694	1,685	1
3 4 1	1,664	1,663	2

TABLEAU II

L'examen au microscope électronique de cristaux de sulfate de calcium dihydraté fait fréquemment apparaître un angle de 120° (13). Cette remarque nous a conduit à adopter l'indexation de GILLERY (12).

A l'aide d'un programme en FORTRAN IV, d'affinement par la méthode des moindres carrés, nous avons calculé les valeurs de la maille monoclinique.

Les résultats suivants ont été obtenus :

$$\begin{array}{ll} a = 5,677 \pm 0,002 \text{ \AA} & b = 15,192 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c = 6,534 \pm 0,002 \text{ \AA} & \beta = 118^\circ 27' \pm 4' \end{array}$$

A 25°C , la densité du sulfate de calcium dihydraté est de 2,32 (14) ; on peut ainsi calculer le nombre de groupements formulaires par maille :

$$n = 4,02$$

La maille monoclinique du sulfate de calcium dihydraté contient donc 4 groupements formulaires $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Le volume occupé par un groupement formulaire est à 25°C de $123,9 \text{ \AA}^3$.

Nous avons étudié la dilatation de la maille cristalline entre 25 et 75°C . L'argent en poudre a été choisi comme étalon interne. Le diagramme de poudre reste qualitativement identique, ce qui signifie que la maille reste monoclinique dans l'intervalle de température considéré.

Si on désigne par l l'un quelconque des paramètres de la maille, α_l désignera le coefficient de dilatation linéaire de ce paramètre. Δl sera la différence entre la valeur de l à la température t et la valeur de l à 25°C .

On a sensiblement :

$$\Delta l = l_{25} \alpha_l (t - 25)$$

La figure 2 donne l'allure des courbes $\Delta l = f(t - 25)$. Ces courbes sont assimilables à des droites. De leurs pentes, on déduit les valeurs des coefficients de dilatation linéaire.

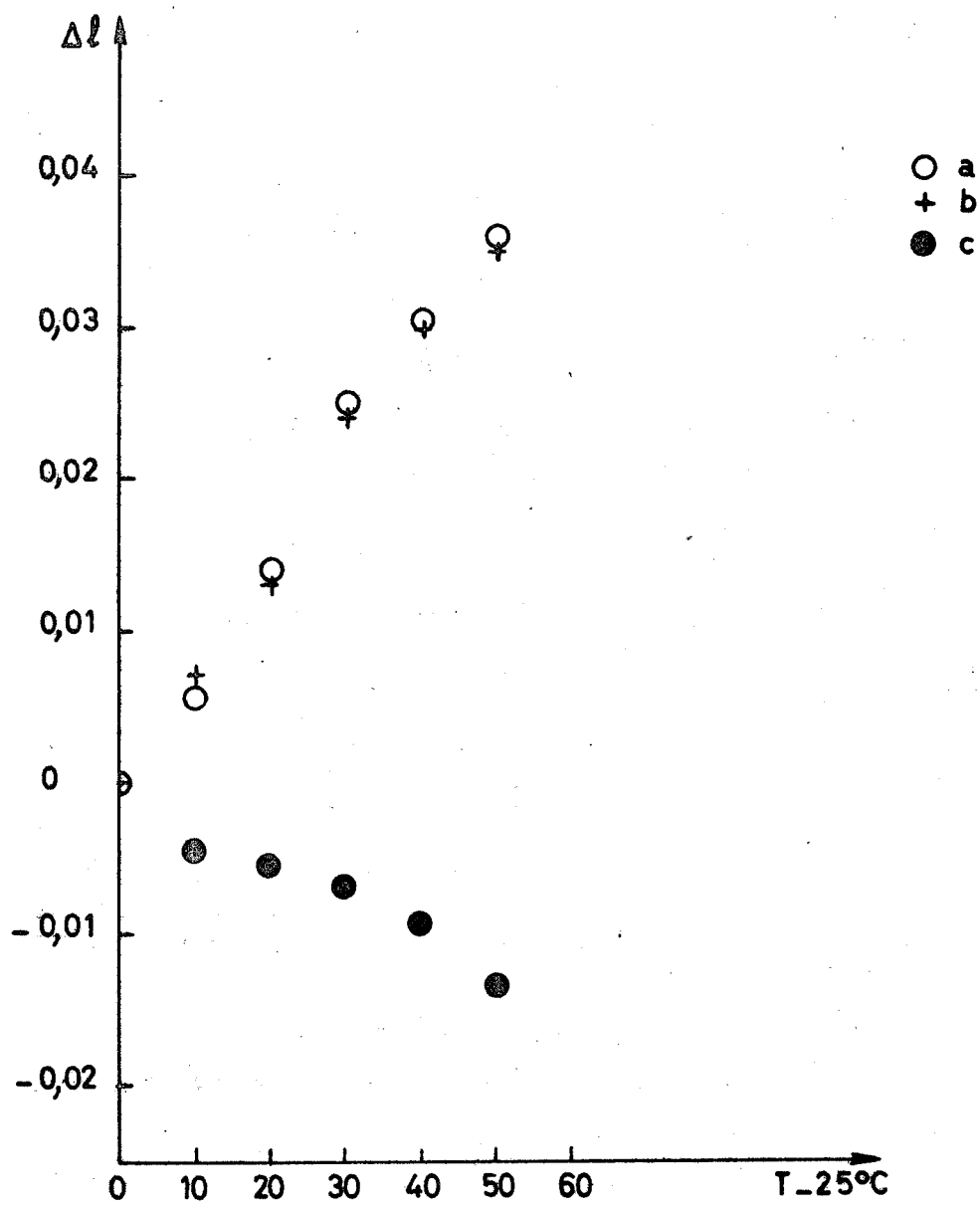


Fig. 2
Dilatation des paramètres du
sulfate de calcium dihydraté

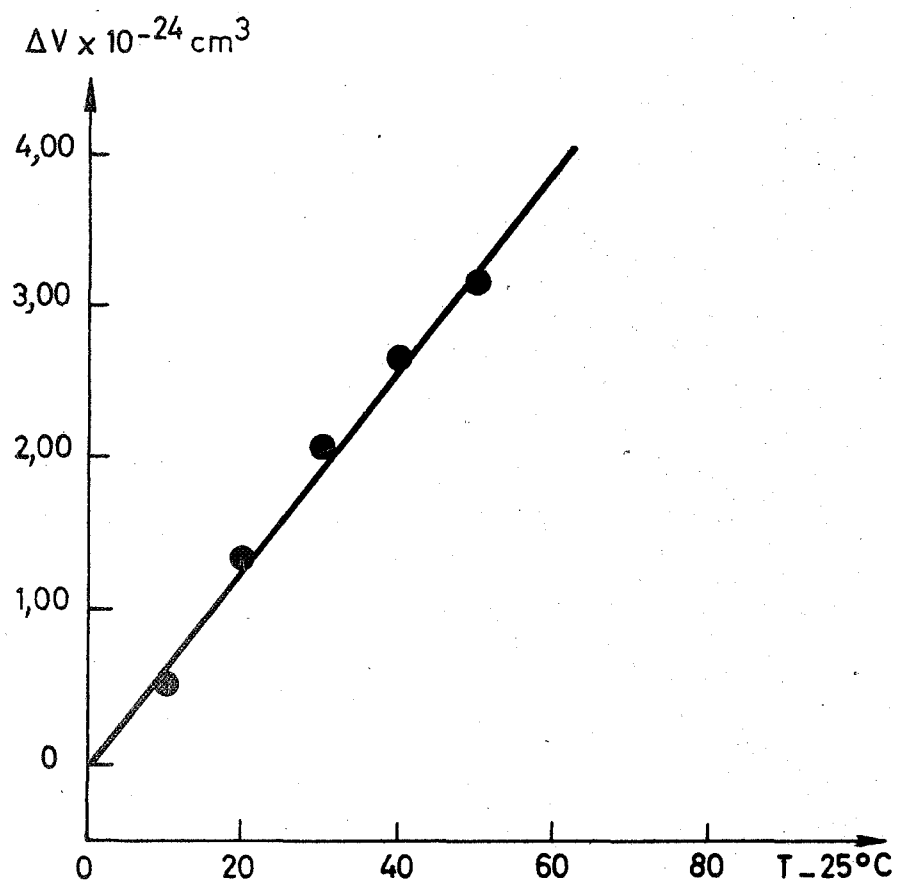


Fig. 3

Dilatation cubique du sulfate de calcium dihydraté

$$\alpha_a = 130 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_b = 52 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_c = -42 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Le coefficient de dilatation cubique de la maille, K, est obtenu à partir de :

$$V_t = V_{25} K (t-25)$$

avec : $V_t = a_t b_t c_t \sin \beta$

On trouve : $K = 250 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à partir de la figure 3 qui donne les variations de ΔV en fonction de $(t-25)$.

L'examen des valeurs des différents coefficients de dilatation linéaire fait apparaître une forte anisotropie de dilatation.

- . C H A P I T R E I V . -

DESHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM DIHYDRATE

A - ETUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

A notre connaissance, tous les auteurs (15, 16), ayant entrepris l'étude de la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté sous air par Analyse Thermique Différentielle, sont unanimes à signaler la présence de deux pics endothermiques à des températures d'ailleurs controversées. GRIM et ROWLAND (17) ont obtenu le double pic entre 130 et 180°C, alors que pour WEST et SUTTON (18) les deux pics endothermiques apparaissent respectivement à 180° et 215°C. Ces résultats semblent d'ailleurs confirmés par HOLDRIGE et WALKER (19) aussi bien sur le gypse que sur le sulfate synthétique. D'autres auteurs signalent la présence de deux pics dans l'intervalle de température 100 - 250°C (20, 21).

Un certain nombre d'études ont porté sur l'influence de la vitesse de chauffage sur la position et la forme des pics. Il a été remarqué (22) que plus la vitesse de chauffage diminue, plus les pics s'élargissent et s'éloignent l'un de l'autre. Ainsi, à très grande vitesse de chauffage, les deux pics sont pratiquement confondus, alors qu'ils sont séparés à plus faible vitesse (120°C/heure) (23, 24).

Tous ces résultats ont été obtenus sous air à la pression atmosphérique. Il n'y a pas eu à notre connaissance d'étude, sur la déshydratation du sulfate de calcium, entreprise par analyse thermique différentielle et effectuée sous vide et sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure.

1. Etude de la déshydratation sous air du sulfate de calcium dihydraté

Les mesures ont été effectuées sous air à la pression atmosphérique avec la tête à creusets cylindriques d'une part et avec la tête à microcreusets d'autre ./...

part. Dans les deux cas, la tête était coiffée du capot homogénéisateur en quartz.

La figure 4 a. donne la courbe obtenue à l'aide de la tête à creusets cylindriques. La vitesse de chauffage était de $400^{\circ}\text{C}/\text{heure}$. On remarque la présence de deux pics endothermiques non complètement séparés qui apparaissent entre 129 et 211°C .

De nouvelles expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions mais en remplaçant les coupelles cylindriques par les microcreusets. Comme le montre la figure 4 b. on obtient un seul pic endothermique. Ce résultat est indépendant de la vitesse de chauffage.

Afin de déterminer la température du début de déshydratation sous air du sulfate de calcium dihydraté, nous avons étudié l'influence de la vitesse de chauffage sur la position des pics.

On sait en effet que lorsque la vitesse de chauffage augmente, la température de début des pics croît par effet d'entraînement. Il semble donc logique de penser que la température réelle du début de déshydratation correspond au début du pic obtenu à vitesse de chauffage nulle. Cette expérience n'étant pas possible, les pics étant trop faiblement apparents, nous avons extrapolé à vitesse nulle la courbe, donnant la vitesse de chauffage en fonction de la température de début de pic, tracée avec les microcreusets.

L'extrapolation de cette courbe donne comme température de début de déshydratation :

$89,0 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ compte tenu de l'incertitude des mesures.

2. Etude de la déshydratation sous vide et sous pression de vapeur d'eau du sulfate de calcium dihydraté

Les expériences effectuées avec la tête à microcreusets sous un vide dynamique de 10^{-2} torr ont mis en évidence la présence d'un seul pic quelle que soit la vitesse de chauffage.

Sous une pression de vapeur d'eau de 3,5 torrs, il n'apparaît qu'un seul pic endothermique. Au contraire, sous une pression plus élevée de 70 torrs, il apparaît deux pics endothermiques complètement résolus. Les figures 5 a. et 5 b. traduisant ces résultats ont été obtenues avec des vitesses de chauffage de $67^{\circ}\text{C}/\text{heure}$.

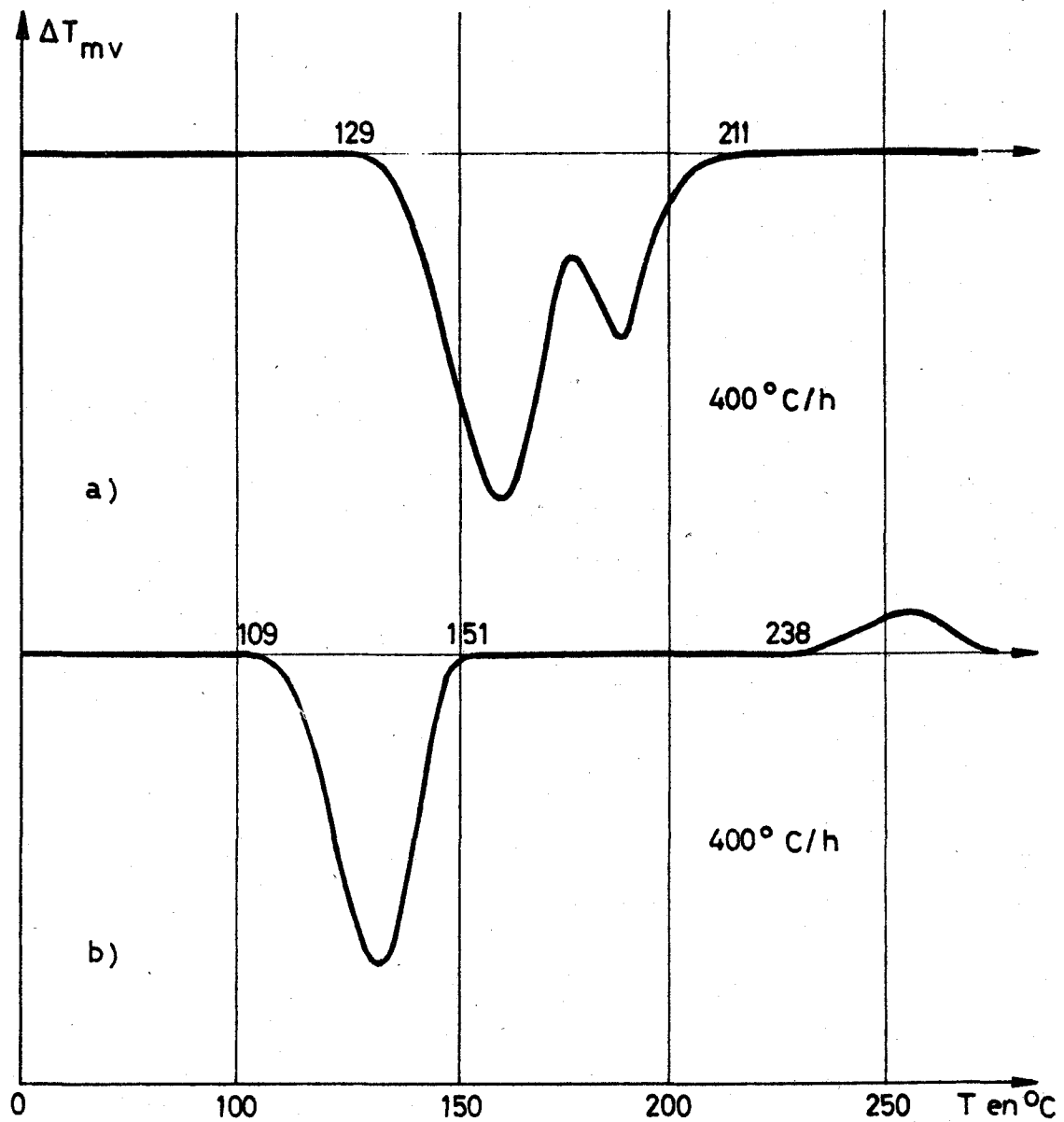


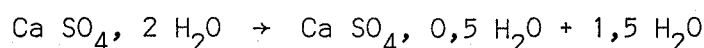
Fig. 4 a et 4 b

- a) Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté sous air avec macrocreusets cylindriques.
- b) Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté sous air avec microcreusets hémisphériques.

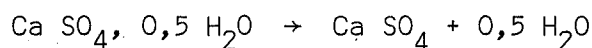
Les aires des deux pics, désignées respectivement par A_1 et A_2 sont dans le rapport :

$$\frac{A_1}{A_2} \neq 3,34$$

Comme nous le montrerons par ailleurs, dans l'étude thermogravimétrique, sous 70 torrs, le premier pic correspond sensiblement au départ de 1,5 mole d'eau par mole de sulfate de calcium, c'est-à-dire à la réaction :



Le deuxième est le résultat du départ de 0,5 mole d'eau, c'est-à-dire :



Désignons par ΔH_1 et ΔH_2 les enthalpies correspondantes.

D'après SPEIL et ses collaborateurs (25), l'aire d'un pic d'analyse thermique différentielle est reliée à l'effet thermique par la relation :

$$\Delta H = \frac{g \cdot K}{m} \cdot A$$

dans laquelle, g est une constante qui ne dépend que de la géométrie des coupelles, K la conductivité thermique de l'échantillon et m sa masse. En appliquant cette relation aux deux pics observés, affectés des indices 1 et 2, il vient :

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{A_1}{A_2}$$

K_1 et K_2 ont sensiblement la même valeur (26) ; m_1 et m_2 ne sont pas indépendants et on montre facilement que :

$$\frac{m_2}{m_1} = 1 - \frac{18 \times 1,5}{172} \neq 0,85$$

On aboutit finalement à :

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \neq 2,84 \quad (1)$$

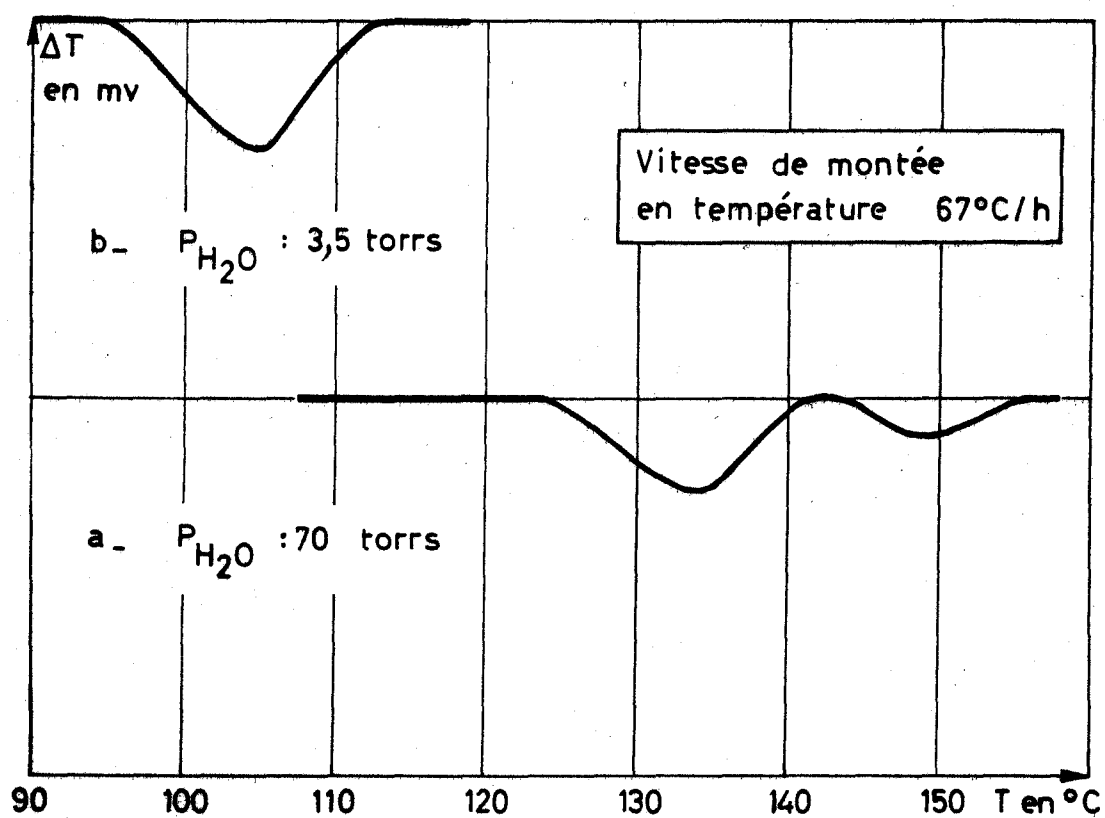


Fig. 5a et 5b

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté
sous pression de vapeur d'eau par A.T.D.

Au refroidissement, on observe dans tous les cas un seul pic dont l'aire est proche de A_2 .

Les études par analyse thermique différentielle peuvent s'interpréter de la façon suivante : les deux pics obtenus lors des expériences effectuées avec les macrocreusets s'expliquent en remarquant que la pression de vapeur d'eau au-dessus de l'échantillon augmente constamment par suite de la déshydratation du solide. Un calcul élémentaire montre que dans notre installation, lorsque la moitié de l'eau a été libérée, la pression partielle de vapeur d'eau est d'environ 55 tors avec les macrocreusets ; dans ce domaine de pression la déshydratation se traduit par deux pics.

Avec les microcreusets, au contraire, la pression partielle de vapeur d'eau calculée n'est que de 13 torrs, on se trouve alors dans le domaine de pression où la déshydratation se traduit par un seul pic.

Nous avons vérifié notre hypothèse par deux expériences effectuées en atmosphère d'eau pure : sous 70 torrs, avec les microcreusets, il apparaît nettement un double pic alors que sous 3,5 torrs il n'y a qu'un seul pic endothermique.

B - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

1. Déshydratation sous air du sulfate de calcium dihydraté

Sous air, à la pression atmosphérique, Le CHATELIER (27) et LACHENY (28) obtiennent par chauffage du sulfate de calcium dihydraté la forme hémihydratée. Alors que JOLIBOIS (29) et GAY (30) dans les mêmes conditions aboutissent uniquement à une forme anhydre, BLANDENET et ses collaborateurs (31) obtiennent bien cette forme, sous un balayage d'air sec et en utilisant un dérivateur, mais leurs courbes semblent mettre en évidence un composé intermédiaire instable. Nous remarquerons toutefois que ces auteurs utilisent une grande vitesse de chauffage de l'ordre de 200°C/heure. KINSER (32) a étudié l'influence de la vitesse de chauffage sur la déshydratation d'un sulfate de calcium dihydraté synthétique. Ses courbes présentent un accident attestant l'existence intermédiaire de la forme hémihydratée pour des vitesses de chauffage comprises entre 30 et 60°C/heure, mais l'auteur ne donne aucune précision sur l'atmosphère qui règne au-dessus du solide, et sur la pureté du produit de départ.

La figure 6 donne l'allure de la courbe qui représente en fonction de la température les variations du nombre de molécules d'eau, liées par molécule de sulfate de calcium lors du chauffage dans l'atmosphère normale du laboratoire. On constate que la déshydratation est décelable à partir de 86°C. Il n'apparaît aucun palier ou pseudopalier intermédiaire, ce qui confirme la courbe dérivée. A partir de 100°C, la déshydratation se poursuit lentement et en fin d'expérience à 130°C, la composition globale du produit correspond à $\text{Ca SO}_4, 0,15 \text{ H}_2\text{O}$.

2. Déshydratation sous vide et sous pression de vapeur d'eau contrôlée du sulfate de calcium dihydraté.

SAITO (33) et Mac CONNELL (34) obtiennent tous les deux sous vide la forme anhydre. Le premier auteur situé à environ 70°C la température de début de décomposition.

LEBAILLY (35) a étudié la déshydratation à température constante (80°C) et sous pression contrôlée de vapeur d'eau pure. Pour des pressions de vapeur d'eau inférieures ou égales à 3 torrs, cet auteur constate que la déshydratation conduit à un solide hydraté de formule $\text{Ca SO}_4, \epsilon \text{ H}_2\text{O}$ (avec ϵ compris entre 0,068 et 0,182), par contre pour des pressions supérieures ou égales à 3 torrs, le composé final obtenu correspond à la forme hémihydratée.

BALL et NORWOOD (36) opérant sous des pressions partielles de vapeur d'eau comprises entre 10^{-5} torr et 45 torrs constatent que les produits finaux de la réaction de déshydratation du sulfate de calcium dihydraté dépendent à la fois de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau.

Les résultats obtenus sous vide dynamique de 10^{-3} torr sont représentés sur la figure 7. La réaction est décelable à partir de 31°C. Les courbes, intégrale et dérivée, ne font apparaître aucun produit intermédiaire. En fin d'expérience, à la température de 100°C, la formule globale du produit obtenu est $\text{Ca SO}_4, 0,13 \text{ H}_2\text{O}$.

Sous pression de vapeur d'eau, trois types de courbes expérimentales ont été observées :

a) Pour les pressions inférieures à 27 torrs, la courbe intégrale ne possède ni pseudopalier ni variation brusque de pente, tandis que la courbe dérivée ne présente qu'un seul pic. La figure 8 a. a été obtenue sous une pression de 6,7 torrs.

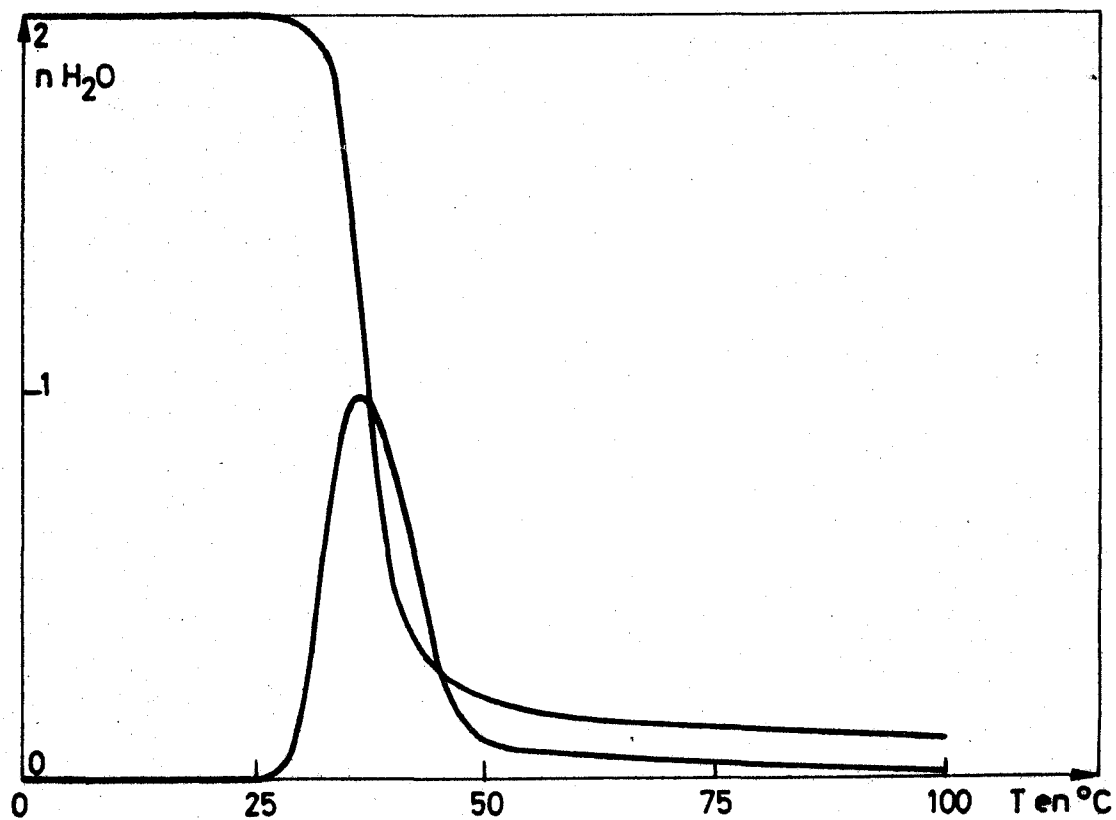


Fig. 6

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté
sous vide dynamique

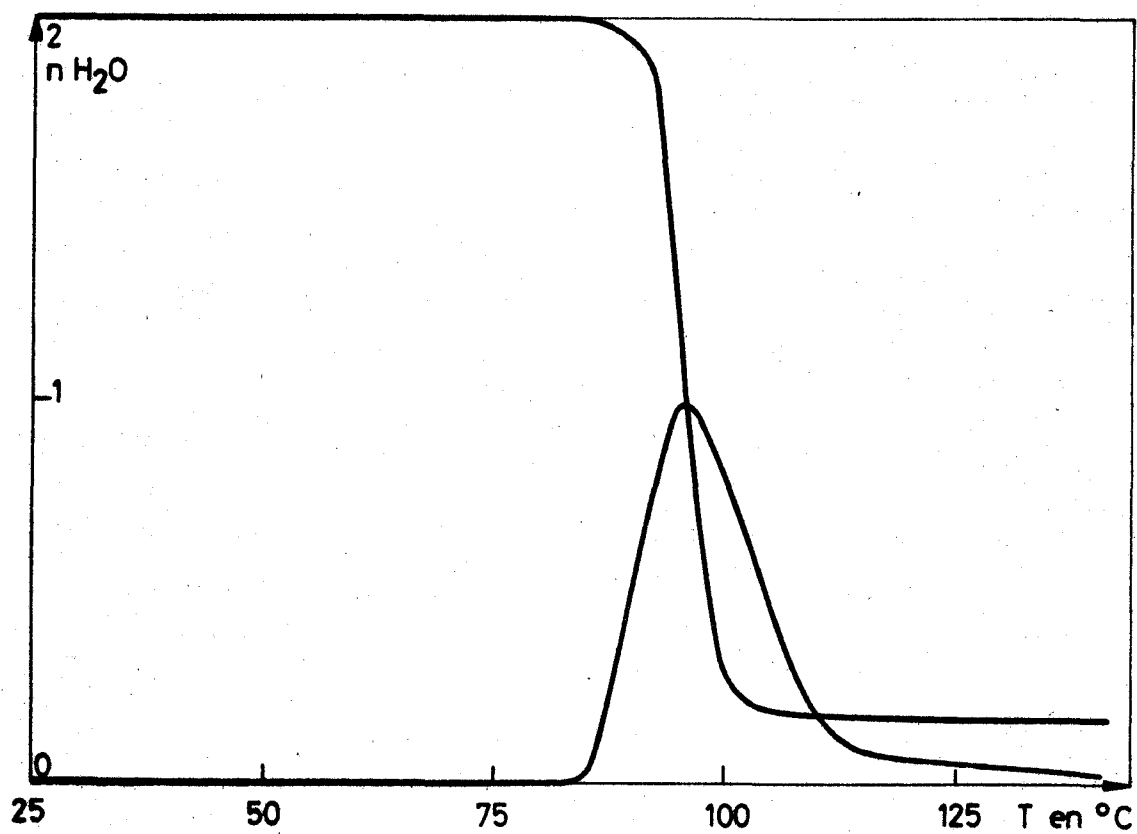


Fig. 7

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté sous air

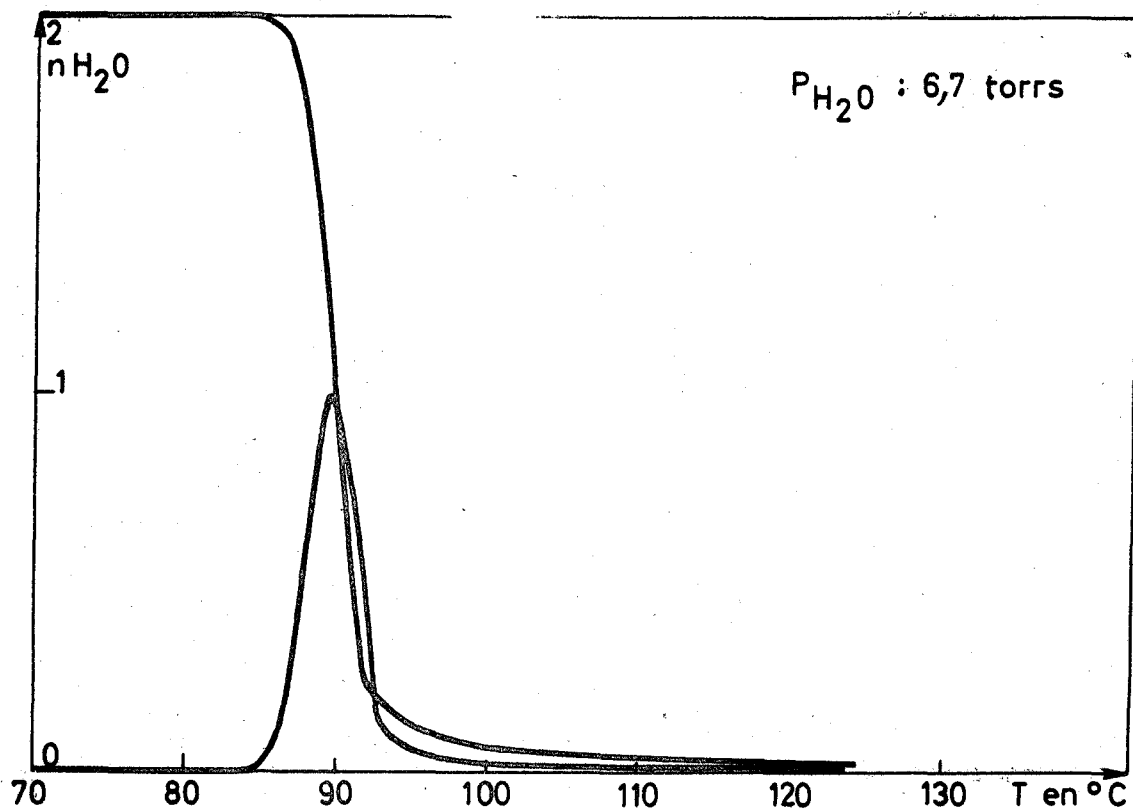


Fig. 8 a

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté
sous pression de vapeur d'eau.

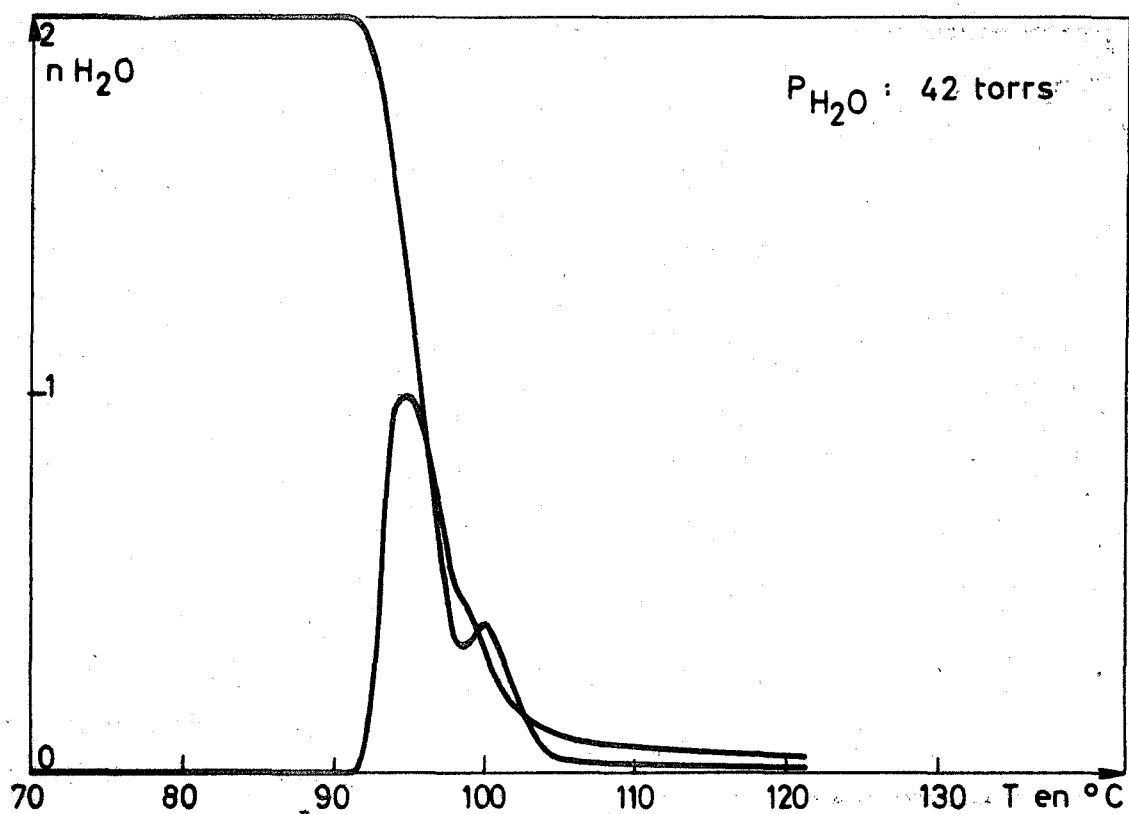


Fig. 8 b

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté
sous pression de vapeur d'eau.

b) Pour les pressions comprises entre 27 et 50 torrs, la courbe intégrale présente un brusque changement de pente et la courbe dérivée fait apparaître deux pics non entièrement résolus (figure 8 b.).

c) Pour les pressions supérieures à 50 torrs, la courbe intégrale présente un pseudopalier et la courbe dérivée, deux pics qui apparaissent bien séparés comme le montre la figure 8 c. Au niveau du pseudopalier, le solide a une composition voisine de celle de l'hémihydrate : $\text{Ca SO}_4, 1/2 \text{ H}_2\text{O}$.

Les résultats observés en thermogravimétrie sont en accord avec ceux de l'analyse thermique différentielle.

C - VARIATION D'ENTHALPIE DE LA DESHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM DIHYDRATE

Par microcalorimétrie, MICHEL (37) a mesuré l'effet thermique qui accompagne, à 90°C et sous une pression de 1 torr, la déshydratation de 1 g de gypse naturel.

Les compositions, de la phase gazeuse et du solide obtenu, ne sont pas précisées. Ramenée aux conditions normales de température et de pression, l'enthalpie obtenue est de 25,7 Kcal/mole de sulfate. KELLEY et ses collaborateurs (38) obtiennent, à partir d'expériences de tonométrie 28,21 Kcal/mole. SCHEDLING et WEIN (39) opérant sous pression atmosphérique par analyse thermique différentielle, donnent une valeur comprise entre 27,4 et 29,6 Kcal/mole.

Nous avons effectué des mesures au microcalorimètre "CALVET" sur 3 g d'échantillon à 98°C. La cellule laboratoire est ouverte à l'air. A cette température, la déshydratation est très lente et on peut affirmer que la pression de vapeur d'eau est inférieure à 27 torrs ce qui explique le fait que l'on obtienne un signal ne comportant qu'un seul pic (figure 9). Après étalonnage par effet Joule, l'aire de ce pic permet d'évaluer une variation d'enthalpie à 98°C égale à 26,7 Kcal/mole de sulfate.

Parallèlement, une expérience de thermogravimétrie en balance "CAHN" portant sur le même type d'échantillon montre que dans les mêmes conditions (3 g à 98°C sous 1 atm), le produit final correspond à la composition $\text{Ca SO}_4, 0,18 \text{ H}_2\text{O}$. L'effet thermique mesuré correspond donc au départ de 1,82 moles d'eau par mole de sulfate de calcium.

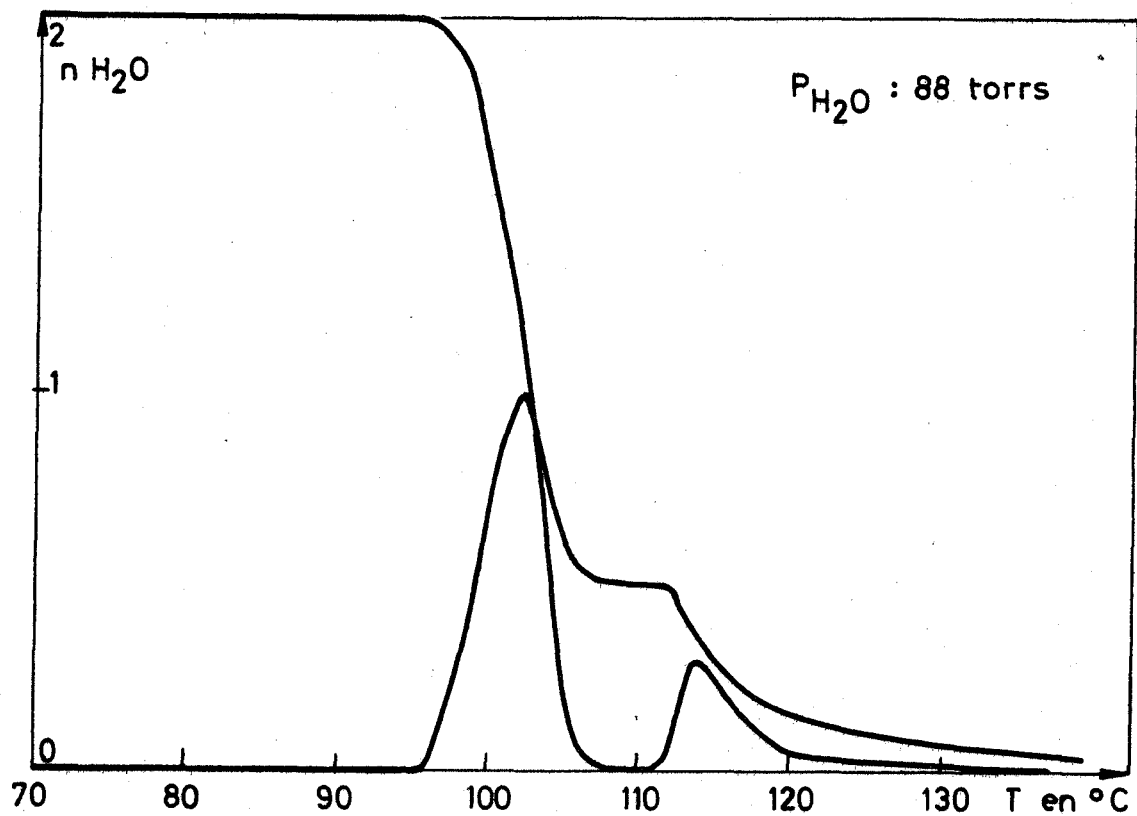


Fig. 8 c

Déshydratation du sulfate de calcium dihydraté
sous pression de vapeur d'eau

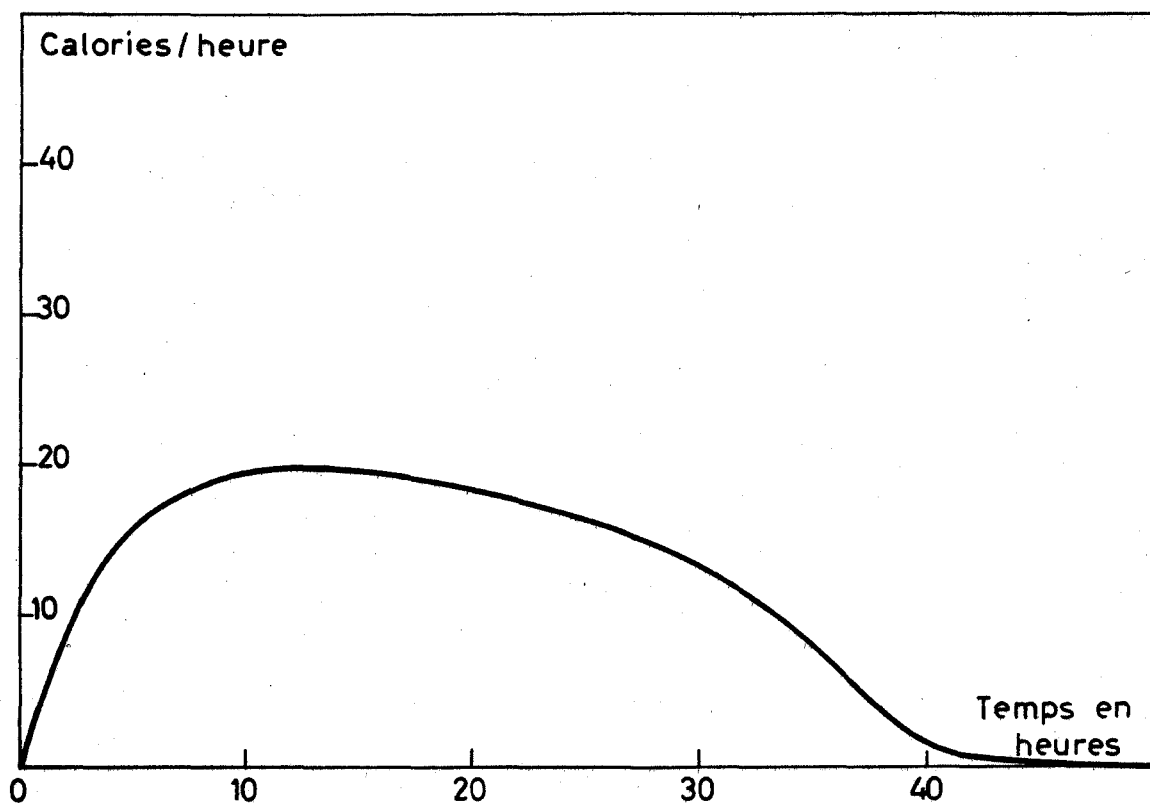
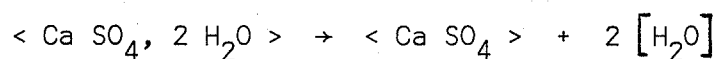


Fig. 9

Effet thermique de la déshydratation du sulfate
de calcium dihydraté sous air

Désignons par ΔH l'enthalpie de la réaction :



Compte tenu des notations utilisées dans le paragraphe A, on peut écrire :

$$\Delta H_1 + \frac{0,32}{0,5} \Delta H_2 = 26,7 \text{ Kcal/mole} \quad (2)$$

$$\text{et } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

En combinant les relations (1) (du paragraphe A), (2) et (3), il vient à la température de 98°C:

$$\Delta H = 29,5 \text{ Kcal/mole de sulfate}$$

$$\Delta H_1 = 21,8 \text{ Kcal/mole de sulfate}$$

$$\Delta H_2 = 7,7 \text{ Kcal/mole de sulfate}$$

70
- . CH A P I T R E V . -

EQUILIBRE ENTRE LA VAPEUR D'EAU ET LES PRODUITS
DE DESHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM DIHYDRATE

Dans le chapitre précédent (paragraphe B), nous avons établi que le sulfate de calcium dihydraté se décompose en une forme sous-hydratée dont la teneur en eau varie avec la pression et la température.

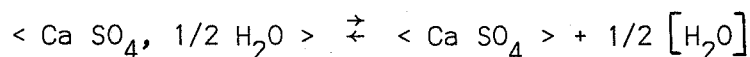
Si, sous pression de vapeur d'eau pure constante, le produit obtenu est ramené à la température ordinaire, on constate une rehydratation partielle et on obtient un solide de formule brute $\text{Ca SO}_4, \epsilon \text{ H}_2\text{O}$. La valeur de ϵ varie avec la pression et la température. La valeur la plus élevée que nous ayons obtenue est de l'ordre de 0,67.

Pour expliquer ces résultats, nous avons entrepris une étude systématique par thermogravimétrie et radiocristallographie de l'équilibre entre la vapeur d'eau et les formes sous-hydratées du sulfate de calcium.

A - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

WEISER et ses collaborateurs (40) ont montré que la réhydratation des produits de décomposition du gypse conduisait à une forme hydratée stable de teneur en eau comprise entre 0,55 et 0,63 mole d'eau par mole de sulfate. Ils ont souligné le caractère immédiat et réversible de cette transformation.

En admettant l'existence d'un hémihydrate défini, Mac CONNELL (34) a étudié l'équilibre



pour des températures comprises entre 20 et 100°C, sous des pressions de ./...

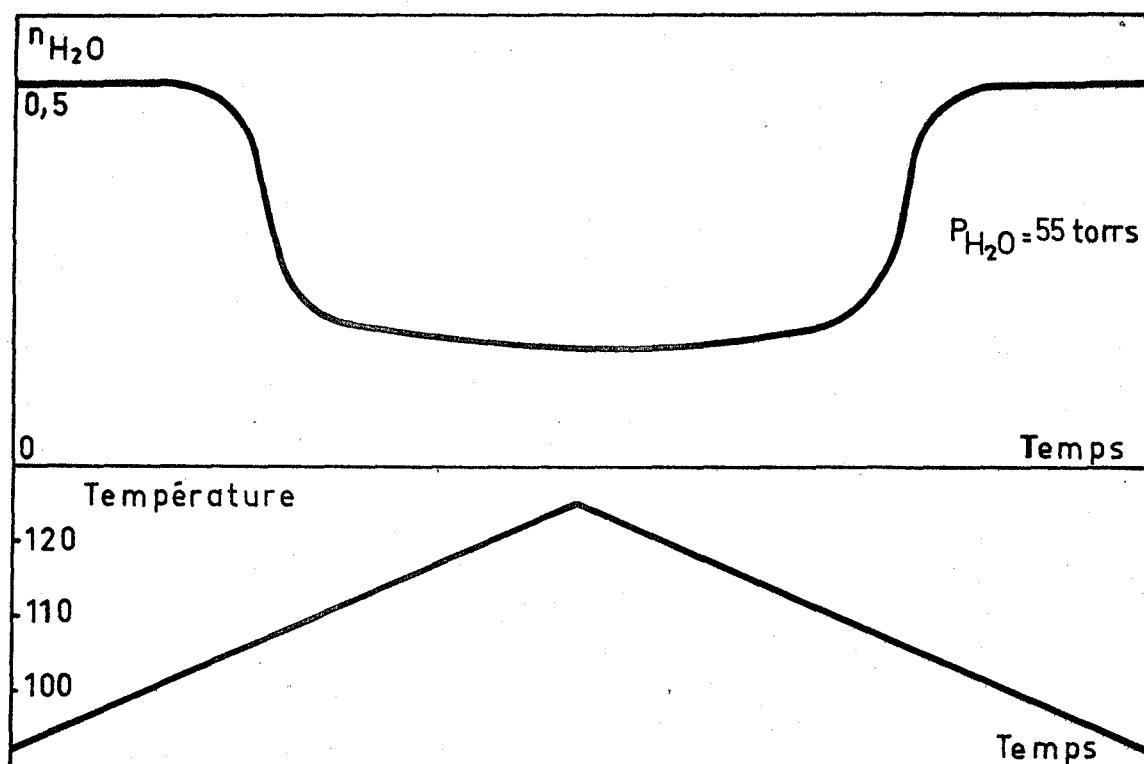


Fig. 10 Déshydratation et réhydratation du sulfate de calcium: courbe isobare $P_{H_2O} = 55 \text{ torrs}$ et programme de température.

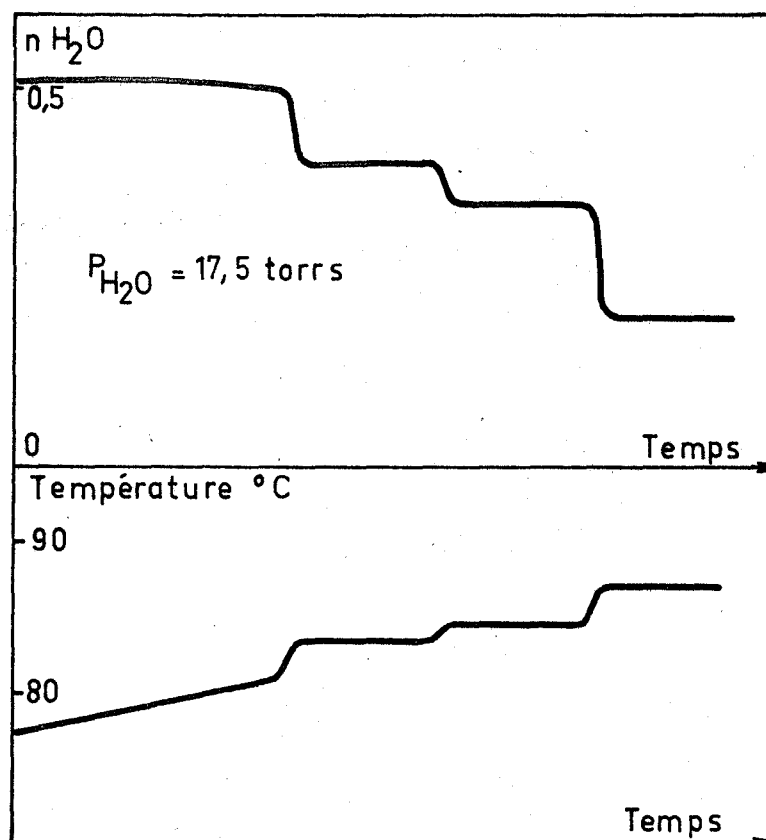


Fig. 11 Equilibre entre le sulfate de calcium et la vapeur d'eau: courbe isobare et programme de température.

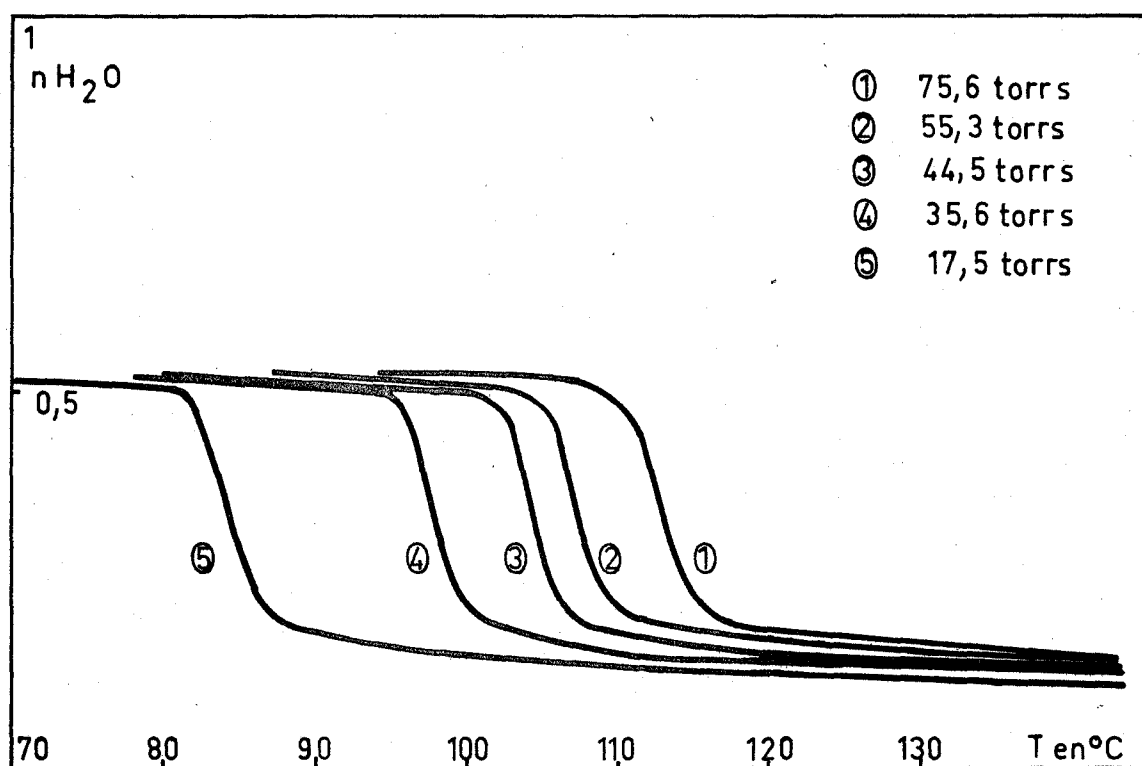


Fig. 12

Equilibre entre le sulfate de calcium et la vapeur d'eau : courbes isobares sous pression de vapeur d'eau.

vapeur d'eau pure variant entre 1 et 25 torrs. Ses conclusions tendent également à prouver l'établissement immédiat et le caractère réversible de cet équilibre.

Notre étude thermogravimétrique a été réalisée entre 70 et 130°C dans un domaine de pression de vapeur d'eau pure allant de 1 à 100 torrs. Les figures 10 et 11 montrent respectivement le caractère immédiat et réversible de l'équilibre et la divariance du système. La première de ces constatations nous a permis de tracer les isobares en opérant à des températures linéairement croissantes à 8°C/heure. La figure 12 donne l'allure de ces courbes. Il n'est pas possible de réaliser expérimentalement de fortes pressions de vapeur d'eau à la température ordinaire. La valeur maximale obtenue pour ϵ ($\epsilon = 0,67$) l'a été à la température ordinaire sous une pression de 18 torrs.

B - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Il existe, dans la littérature, deux courants de pensée en ce qui concerne la nature du produit obtenu au cours de la réhydratation de l'anhydrite soluble. D'après GALLITELLI (41) et FLÖRKE (42), le produit obtenu possède une structure cristalline distincte de celle du produit anhydre. Ils admettent l'existence d'un composé hémihydraté. Au contraire, JUNG (43) et ONORATO (48) admettent l'identité cristallographique du composé saturé en eau et de l'anhydrite soluble. BUNN (44) confirme ce point de vue et montre que la teneur en eau peut varier de 0 à 2/3 mole d'eau par mole de sulfate sans modification de la structure. D'après CANO et CHATELAIN (45), la teneur en eau pourrait même atteindre 1 mole par mole de sulfate. Ces auteurs ne constatent aucune variation notable tant sur la position des raies de diffraction que sur leur intensité lorsque la teneur en eau passe de 0,04 à 1.

La déshydratation sous vide du sulfate de calcium dihydraté, effectuée en thermobalance, montre que le produit final obtenu est un solide non anhydre dont nous avons essayé de préciser la structure cristalline. Le sulfate étudié a été préparé directement dans le four du diffractomètre par chauffage à 100°C pendant 12 heures sous un vide de 10^{-2} torr.

Une mesure thermogravimétrique préalable nous avait montré que dans ces conditions, le produit obtenu avait pour formule $\text{Ca SO}_4, 0,15 \text{ H}_2\text{O}$.

Le cliché de poudre, effectué sous vide à 25°C conduit aux résultats rassemblés dans le tableau III. A l'aide d'un programme en FORTRAN IV, nous ./...

avons indexé les raies et affiné les paramètres de la maille hexagonale. Nous avons trouvé :

$$\begin{aligned} a &= 6,978 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 6,277 \pm 0,004 \text{ \AA} \end{aligned}$$

En admettant que la maille du produit étudié renferme trois groupements formulaires, on aboutit à une densité théorique de 2,608 -

La comparaison des clichés de poudre, à la même température, de ce produit et de l'hydrate tel que $\epsilon = 0,5$, obtenu par réhydratation sous air (figure 13) a montré une évolution qui se manifeste de deux manières :

1. une légère variation des paramètres de la maille. Pour $\epsilon = 0,5$ les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,936 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 6,337 \pm 0,004 \text{ \AA} \end{aligned}$$

2. une augmentation de l'intensité de la raie 1, 0, 0 et l'apparition des raies 2, 1, 0 ($d_{\text{expérimental}} = 2,273 \text{ \AA}$; $d_{\text{théorique}} = 2,270 \text{ \AA}$) et 1, 0, 1 (d_{exp} compris entre 4,18 et 4,39 Å et $d_{\text{th}} = 4,359 \text{ \AA}$).

Ce dernier résultat montre que les molécules d'eau se placent vraisemblablement à l'intersection des plans (1, 0, 0), (2, 1, 0) et (1, 0, 1). Ce qui conduit à une maille contenant 3 groupements formulaires Ca SO_4 et 2 molécules d'eau ; d'où une saturation pour $\epsilon = 0,66$ (schéma 14).

D'autre part, FLÖRKE (42) attribue à la phase hémihydratée, une maille hexagonale de paramètres $a = 6,83 \text{ \AA}$ et $c = 12,70 \text{ \AA}$, la maille renfermant 6 groupements CaSO_4 et 3 molécules d'eau comme le montre le schéma 15.

h k l	d _{observé} (Å)	d _{calculé} (Å)	I/I ₀
1 0 0	6,046	6,045	100
1 1 0	3,490	3,491	41
2 0 0	3,018	3,025	83
1 0 2	2,794	2,782	20
2 0 1	2,721	2,723	6
1 1 2	2,334	2,332	4
2 0 2	2,175	2,176	4
2 1 1	2,144	2,147	5
0 0 3 +	2,089	2,089	4
3 0 0	2,010	2,015	5
3 0 1	1,916	1,918	7
2 1 2	1,847	1,846	14
2 2 0	1,741	1,745	9
3 0 2	1,694	1,695	10
2 2 1	1,675	1,681	5
4 0 0	1,511	1,511	4
3 1 2	1,478	1,478	4
1 1 4	1,429	1,429	2
0 2 4	1,391	1,391	< 1
3 2 0	1,387	1,387	2
2 1 4	1,295	1,292	4
3 2 2	1,267	1,268	4

TABLEAU III

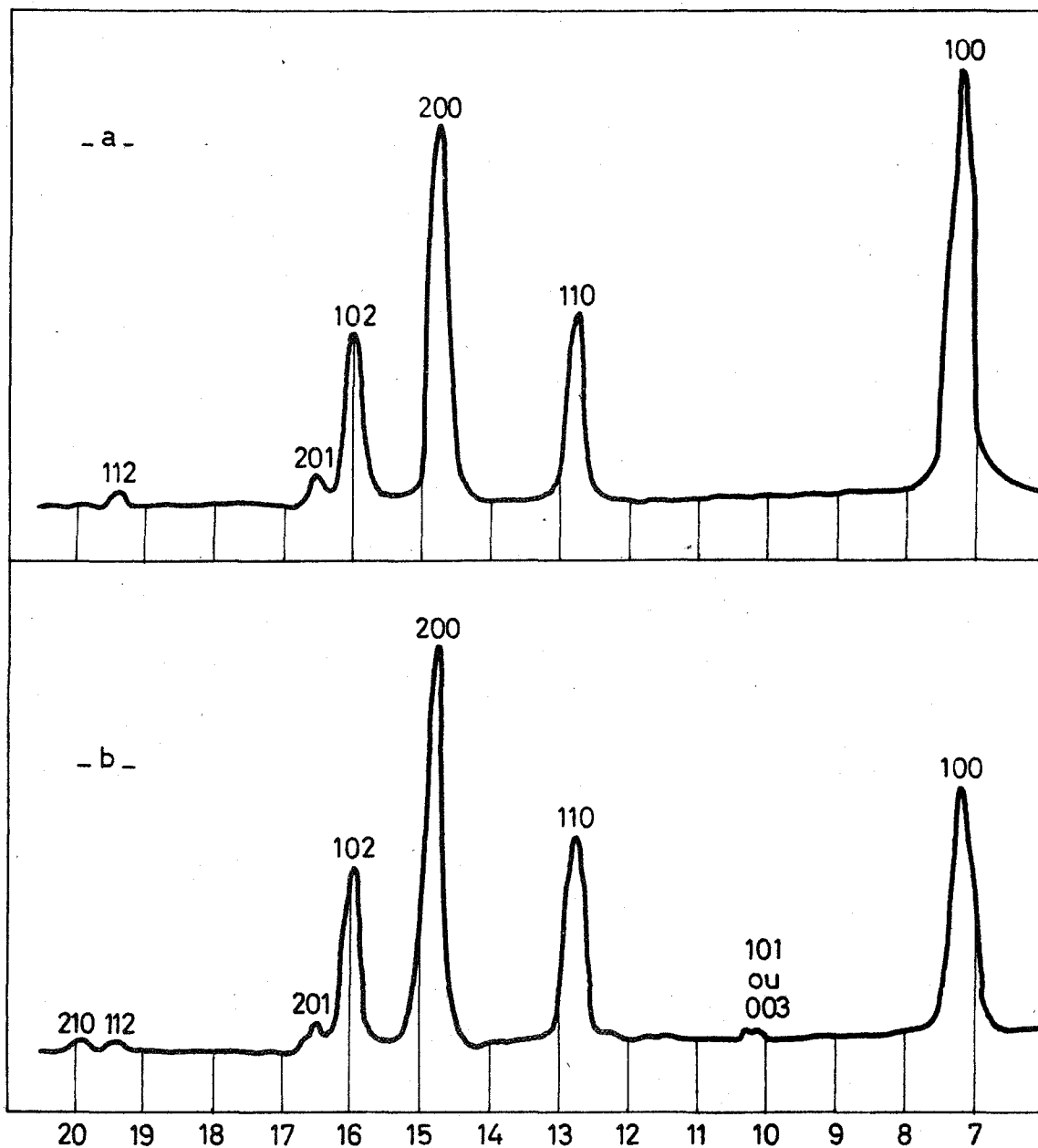


Fig. 13

- a - Diffractogramme du composé peu hydraté ($\epsilon \approx 0,15$)

- b - Diffractogramme du composé à forte teneur en eau ($\epsilon \approx 0,5$)

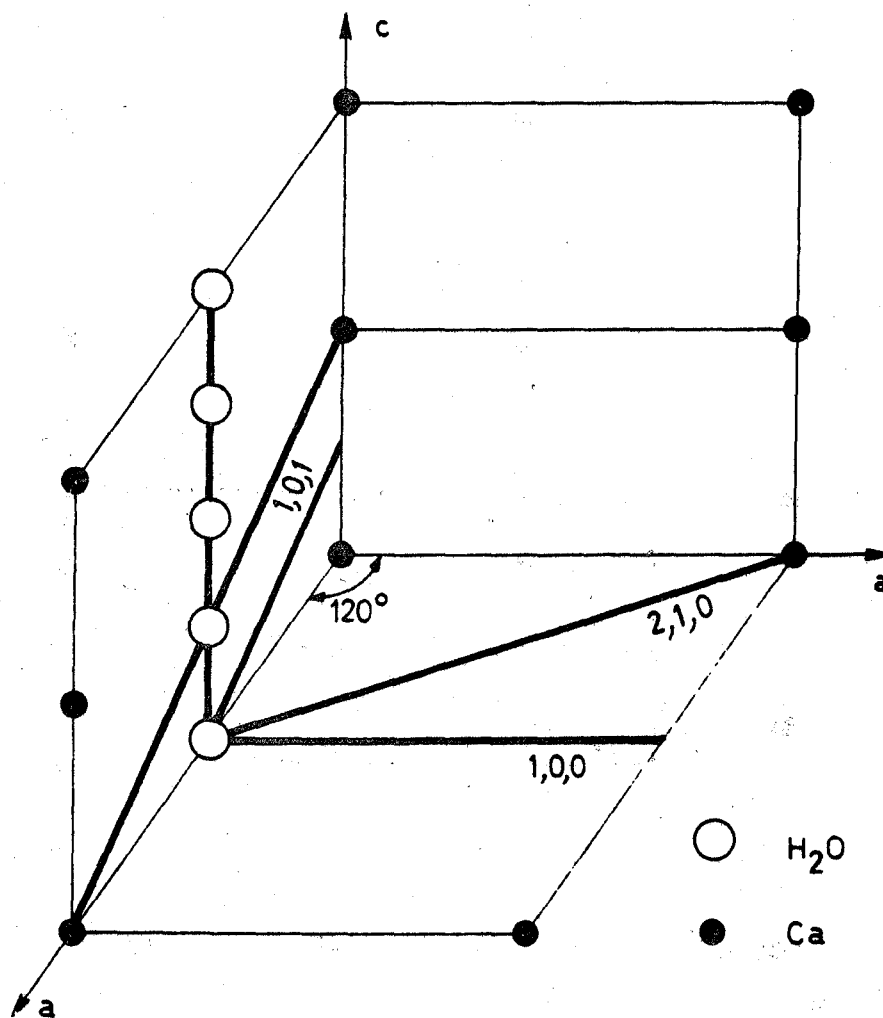


Fig. 14

Positions des molécules d'eau dans notre modèle

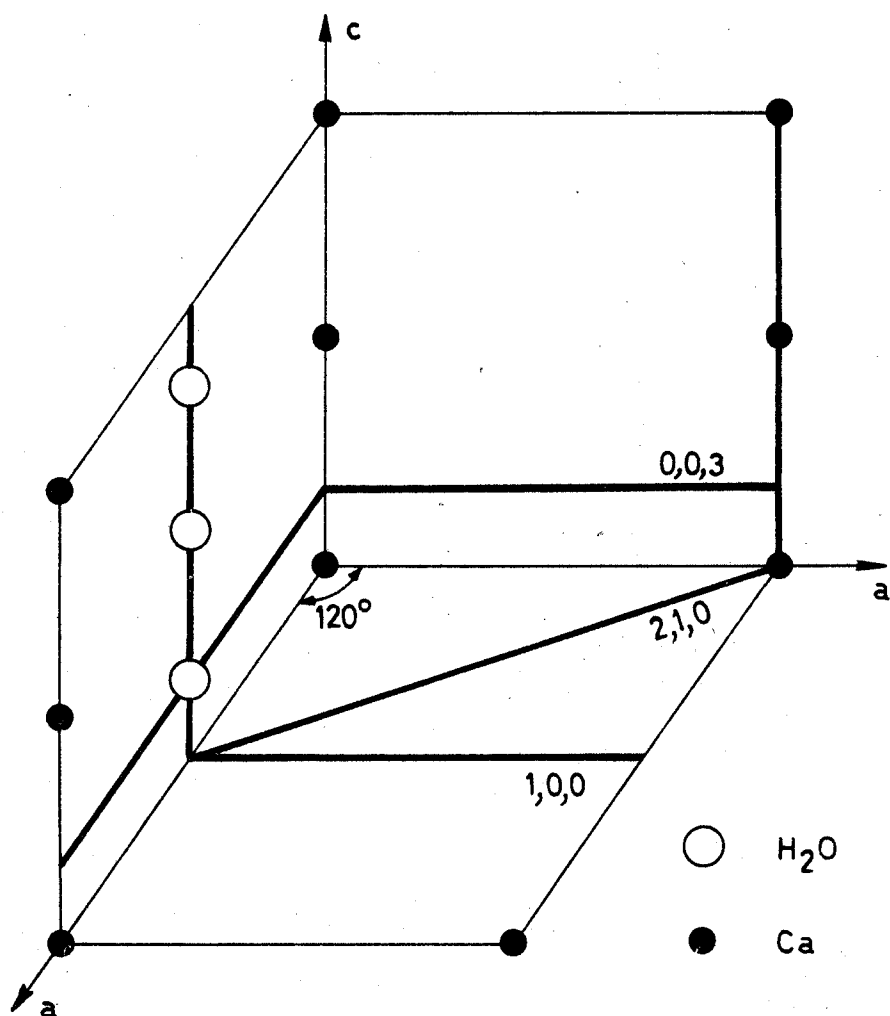


Fig. 15

Positions des molécules d'eau dans le modèle de FLÖRKE

Nous avons vérifié qu'il était possible d'indexer dans le système de FLORKE les clichés que nous avons obtenus pour $\epsilon = 0,5$ et $\epsilon = 0,15$. Les trois raies dont l'intensité varie sont alors : $(1, 0, 0)$, $(2, 1, 0)$ et $(0, 0, 3)$. La valeur théorique de la distance entre les plans $(0, 0, 3)$ qui est de $4,224 \text{ \AA}$ reste compatible avec notre valeur expérimentale car la raie observée est très large (d compris entre $4,18$ et $4,39 \text{ \AA}$). Il ne nous est donc pas possible de lever l'ambiguïté et de choisir entre les deux modes d'indexation. Nous admettrons donc que les molécules d'eau, empilées suivant une direction parallèle à l'axe C du cristal sont séparées les unes des autres par une distance variable (d'où la raie très large), la limite stérique correspondant à $\epsilon = 0,66$.

- . C H A P I T R E V I . -

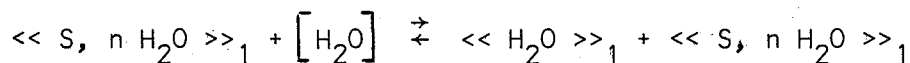
INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons proposé dans le chapitre I des modèles thermodynamiques pour les équilibres divariants entre la vapeur d'eau et les sels hydratés solides, suivant la variance du système.

D'autre part, nous avons montré dans le chapitre précédent, que l'équilibre entre la vapeur d'eau et les produits de déshydratation du sulfate de calcium dihydraté était divariant.

Comparons donc les modèles 1 et 2 du tableau I compatibles avec la divariance du système. ϵ désignera la valeur à l'équilibre du rapport du nombre de moles d'eau en phase solide au nombre de moles de solide S. Il est évident que les deux modèles diffèrent par le fait qu'il n'existe qu'un seul hydrate défini dans le premier alors qu'il en existe deux dans le second. Le premier modèle conduit donc à un équilibre physique alors que le second est un équilibre chimique.

Considérons tout d'abord l'équilibre physique. Il s'écrit :



En général, le groupement formulaire $S, n H_2O$ a des dimensions beaucoup plus grandes que la molécule d'eau. Il est donc probable que l'eau sera en solution solide d'insertion dans l'hydrate.

Donc, du point de vue cristallographique, les molécules d'eau ne seront pas toutes équivalentes et les molécules d'eau dissoutes pourront participer à la stabilisation de l'édifice cristallin. La déshydratation pourra se traduire par une disparition de certaines raies de diffraction. Une ./...

limite stérique pour ϵ peut exister lorsque tous les interstices du réseau de dimensions suffisantes pour loger une molécule d'eau seront occupés. Les fractions molaires x_1 et x_2 des deux constituants S, n H₂O et H₂O seront à l'équilibre :

$$x_1 = \frac{1}{1 + \epsilon - n} \quad x_2 = \frac{\epsilon - n}{1 + \epsilon - n}$$

La borne supérieure de x_2 étant égale à 1, il n'apparaît pas de limite "chimique" théorique pour ϵ . On désignera par P_S° et P_L° les tensions de vapeur saturante de la glace pure et de l'eau pure à la température de l'expérience.

Pour le raisonnement thermodynamique, l'eau de la solution peut être considérée soit à l'état liquide, soit à l'état solide. Nous affecterons l'indice L aux grandeurs se rapportant au premier cas, et l'indice S à celles qui se rapportent au second cas. La loi d'action de masse s'écrit :

$$K(T)_S = \frac{P}{\gamma_S x_2} = P_S^\circ = \frac{P(1 + \epsilon - n)}{\gamma_S (\epsilon - n)}$$

ou :

$$K(T)_L = \frac{P}{\gamma_L x_2} = P_L^\circ = \frac{P(1 + \epsilon - n)}{\gamma_L (\epsilon - n)}$$

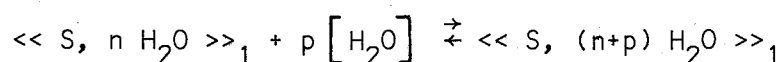
On doit s'attendre à une enthalpie de transformation voisine de celle qui accompagne la sublimation de la glace ou la vaporisation de l'eau selon l'état physique de référence adopté pour l'eau en solution.

Une limite expérimentale apparaît pour ϵ lorsque $P = P_L^\circ$, elle s'exprime dans les deux cas :

$$\epsilon_{\text{lim S}} = n + \frac{P_L^\circ}{\gamma_S P_S^\circ - P_L^\circ} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\text{lim L}} = n + \frac{1}{\gamma_L - 1}$$

En conclusion, ce modèle présente les propriétés d'un équilibre physique (analogie avec une vaporisation : transformation immédiate et absence d'hystérèse).

Considérons maintenant le second modèle :



Les deux constituants de la solution ont des encombrements voisins. Il est donc probable qu'il s'agira d'une substitution des groupements $S, (n+p) H_2O$ par des groupements $S, n H_2O$. Au point de vue cristallographique, le domaine de divariance, donc de solubilité, ne pourra être étendu que si les deux hydrates définis purs cristallisent dans le même système avec des paramètres voisins. La déshydratation se traduira par une évolution continue de l'intensité de certaines raies de diffraction ; la disparition de certaines d'entre elles est peu probable. Comme les deux hydrates ont la même structure, les molécules d'eau pourront occuper dans le réseau des positions équivalentes qu'elles appartiennent à l'un ou à l'autre solide. On ne peut plus alors envisager de stabilisation de l'édifice cristallin du composé le moins hydraté par l'eau fixée. Les fractions molaires x_1 et x_2 des deux hydrates à $n+p$ et à n molécules d'eau seront :

$$x_1 = \frac{\varepsilon - n}{p} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{p + n - \varepsilon}{p}$$

La valeur de x_1 ne pouvant dépasser 1, il apparaît évidemment une limite de saturation chimique $\varepsilon_{\text{lim}} = n+p$.

La loi d'action de masse s'écrit :

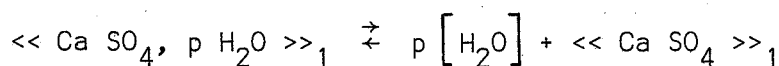
$$K(T) = p^p \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{(p+n-\varepsilon)}{(\varepsilon-n)}$$

Les deux hydrates ayant la même structure, la solution est très près de l'idéalité ; donc γ_1 et γ_2 sont voisins de 1. La variation d'enthalpie est de l'ordre de grandeur de celle que l'on obtient au cours d'une déshydratation monovariante classique suivant le modèle 3.

En conclusion, ce modèle conduit à une transformation chimique vraisemblablement activée ; l'équilibre ne sera pas atteint immédiatement et des phénomènes d'hystérésis plus ou moins marqués pourront apparaître.

Envisageons d'abord l'application de ce dernier modèle à l'hydratation par la vapeur d'eau du sulfate de calcium.

L'équilibre peut s'écrire :



Les fractions molaires x_1 et x_2 du sulfate hydraté et de l'anhydre peuvent s'exprimer en fonction de ε , teneur en eau à l'équilibre.

La solution étant pratiquement idéale, on a :

$$K(T) = p^P \frac{p-\epsilon}{\epsilon}$$

Si on calcule $K(T)$ le long d'une isotherme pour différents couples de valeurs (P, ϵ) , il devrait exister une valeur de p qui rende $K(T)$ sensiblement constant. Nous avons effectué les calculs sur ordinateur pour p compris entre 0,44 et 1 avec un pas de 0,02. Le tableau IV donne les résultats obtenus pour les valeurs de p les plus probables.

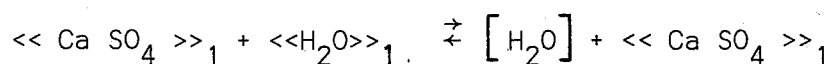
Aucune solution satisfaisante n'a pu être retenue pour p , ce qui nous conduit à abandonner ce modèle.

P (torrs)	ϵ	K (Torr ^P)		
		$p = 0,5$	$p = 0,66$	$p = 1$
55,5	0,33	3,83	14,13	111
49,5	0,27	6,00	19,02	132,16
44,5	0,20	10,00	28,16	178
35,5	0,16	12,68	33,02	186,37
27	0,15	12,12	29,93	153
21	0,14	11,22	26,49	123,9
17,5	0,14	10,75	24,56	107,45

TABLEAU IV

Essais du premier modèle
pour trois "hydrates" possibles à 107,5°C

Le premier modèle divariant postule, nous l'avons vu, l'existence d'une solution solide d'insertion de l'eau dans le sulfate de calcium anhydre. L'équilibre s'écrit alors :



si l'eau est supposée liquide, la loi d'action de masse s'écrit :

$$P_L^\circ = \frac{P}{\gamma_L x_2}$$

A partir des valeurs de P_L° de la littérature, nous avons tracé la figure 16 qui montre les variations du rapport $\frac{P}{P_L^\circ}$ en fonction de x_2 pour différentes températures ; on a également représenté dans le même système d'axes la courbe correspondant au comportement idéal.

Les droites obtenues montrent que dans l'intervalle étudié (x_2 inférieur à 0,33), la solution obéit à la loi de Henry ; donc γ_L ne dépend que de la température. On sait que γ_L est relié à l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'eau $\overline{\Delta H_L}$ par la relation :

$$\frac{d \ln \gamma_L}{dT} = \frac{\overline{\Delta H_L}}{RT^2}$$

La figure 17 montre que la courbe $\ln \gamma_L$ en fonction de $1/T$ est une droite, ce qui signifie que $\overline{\Delta H_L}$ ne dépend pas de la température dans l'intervalle considéré. La pente de cette droite permet de calculer la valeur $\overline{\Delta H_L} = 3,76$ Kcal/mole.

Si l'eau de la solution est supposée solide, la condition d'équilibre s'écrit :

$$P_S^\circ = \frac{P}{\gamma_S x_2}$$

γ_S peut se déduire de γ_L ; en effet, on a par définition :

$$\gamma_S x_2 = \frac{P}{P_S^\circ} \quad \text{et} \quad \gamma_L x_2 = \frac{P}{P_L^\circ}$$

$$\text{d'où : } \frac{\gamma_L}{\gamma_S} = \frac{P_S^\circ}{P_L^\circ}$$

Le calcul de γ_S nécessite la connaissance de P_S° . Désignons respectivement par $\Delta H_{S(273)}$ et $\Delta H_{S(T)}$, l'enthalpie de sublimation de l'eau à 273°K et à la température T. D'après l'isochore de Van't'Hoff, on a :

$$\frac{d \ln P_{S(T)}^\circ}{dT} = \frac{\Delta H_{S(T)}}{RT^2}$$

Les capacités calorifiques molaires de la glace et de la vapeur d'eau peuvent être considérées comme égales à toutes les températures envisagées ici ./...

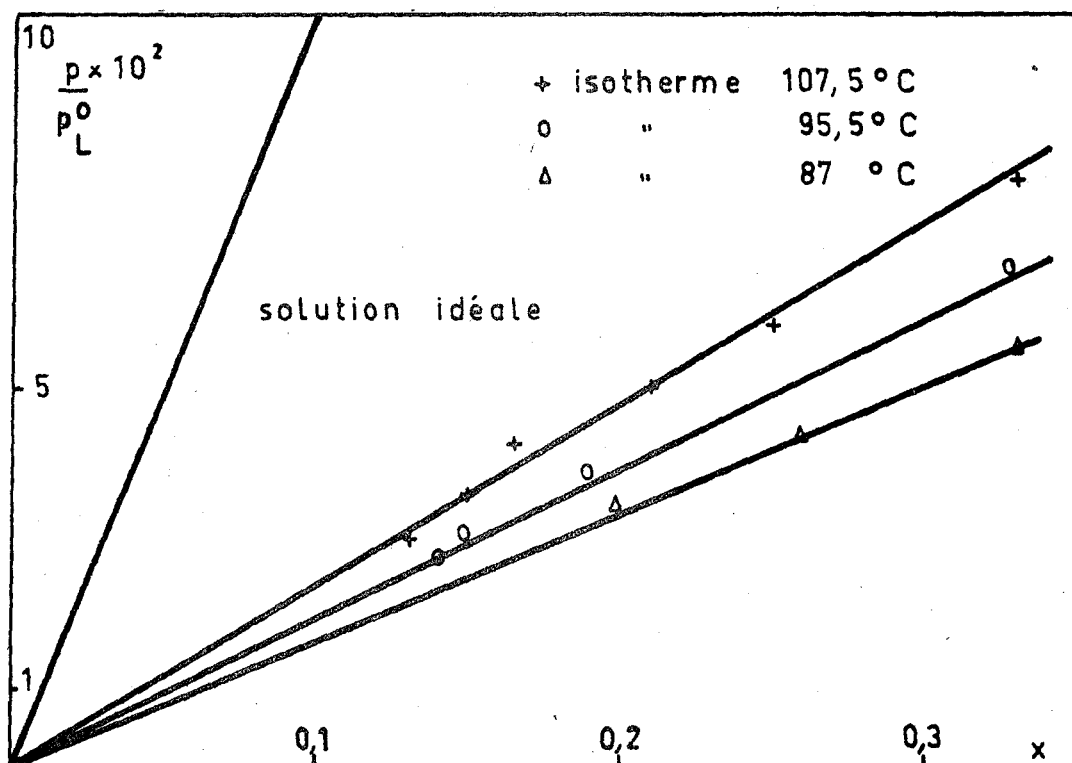


Fig.16, Ecart à l'idéalité

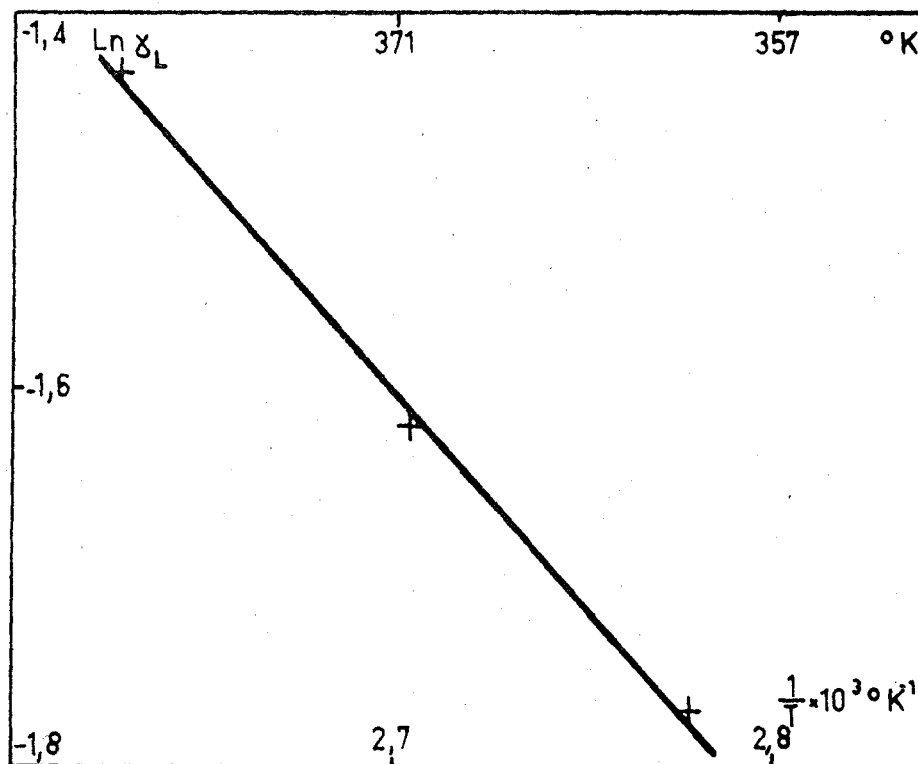


Fig.17
Variation du coefficient d'activité
avec la température

(46) ΔH_S sera donc considéré comme indépendant de la température.

De plus, à 273°K, l'équilibre liquide-solide permet d'écrire :

$$P_S^{\circ}(273) = P_L^{\circ}(273)$$

$$\text{d'où : } \ln P_S^{\circ}(T) = \ln P_S^{\circ}(273) + \frac{\Delta H_S(273)}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T} \right)$$

Le tableau V donne pour quelques températures les valeurs obtenues pour P_L° et P_S° , γ_L et γ_S .

T°C	P_L° (torrs)	P_S° (torrs)	γ_L	γ_S
87	469	995	0,171	0,080
95,5	645	1480	0,198	0,086
107,5	985	2510	0,240	0,094

TABLEAU V

La nouvelle valeur de l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'eau $\overline{\Delta H}_S$ peut s'obtenir à partir de $\overline{\Delta H}_L$. Désignons par ΔH_f l'enthalpie de fusion de la glace à la température T.

D'après Van't'Hoff, on a :

$$\frac{d \ln P_S^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H_S}{RT^2} \quad \text{et} \quad \frac{d \ln P_L^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H_L}{RT^2}$$

En soustrayant membre à membre ces deux relations, il vient :

$$\frac{d}{dT} \left(\ln \frac{P_S^{\circ}}{P_L^{\circ}} \right) = \frac{\Delta H_S - \Delta H_L}{RT^2} = \frac{\Delta H_f}{RT^2}$$

$$\text{car : } \Delta H_S = \Delta H_L + \Delta H_f$$

$$\text{or, nous avons montré que } \frac{\gamma_L}{\gamma_S} = \frac{P_S^{\circ}}{P_L^{\circ}} ;$$

$$\text{D'où : } \frac{d \ln \gamma_S}{dT} = \frac{d \ln \gamma_L}{dT} + \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{P_L^\circ}{P_S^\circ} \right)$$

et par suite :

$$\overline{\Delta H_S} = \overline{\Delta H_L} - \Delta H_f$$

L'enthalpie de fusion de la glace à la température T s'obtient à partir de la relation :

$$\Delta H_{f(T)} = H_{f(273)} + \int_{273}^T (C_{pL} - C_{pS}) dT$$

Entre 0 et 98°C, les capacités calorifiques molaires de l'eau liquide C_{pL} et de la glace C_{pS} peuvent être considérées comme constantes et respectivement égales à 18 et 9 cal/mole/°K (47). A 98°C, la valeur de ΔH_f est égale à 2,32 Kcal/mole.

On en déduit l'enthalpie molaire partielle de dissolution $\overline{\Delta H_S} = 1,44$ Kcal/mole. Les valeurs calculées ci-dessus peuvent être confrontées avec l'expérience en calculant la valeur de l'enthalpie accompagnant le départ de 0,5 mole d'eau par mole de sulfate, c'est-à-dire ΔH_2 .

On a :

$$\Delta H_2 = \frac{x_2}{1-x_2} (\Delta H_L + \overline{\Delta H_L}) = \frac{x_2}{1-x_2} (\Delta H_S + \overline{\Delta H_S})$$

pour : $x_2 = 0,5$ à 98°C.

$$\Delta H_2 = 6,75 \text{ Kcal/mole de sulfate.}$$

D'autre part, les résultats cristallographiques sont en accord avec ce modèle, et il semble bien que l'eau en solution participe à la stabilité du réseau du sulfate de calcium.

Nous avons représenté sur le même diagramme de la figure 18 d'une part la courbe B P B' qui représente la température de début de déshydratation du sulfate de calcium dihydraté en fonction de la pression (la position exacte de cette courbe, qui n'est pas une ligne d'équilibre, dépend évidemment de la sensibilité de l'appareil de mesure et de la vitesse de montée en température), et d'autre part, la courbe A P A' qui est l'isostère à $\epsilon = 0,5$ correspondant à l'équilibre entre la vapeur d'eau et le sulfate de calcium anhydre. Ces deux lignes se coupent en P (ce point étant donc une borne supérieure). Ce diagramme permet ./...

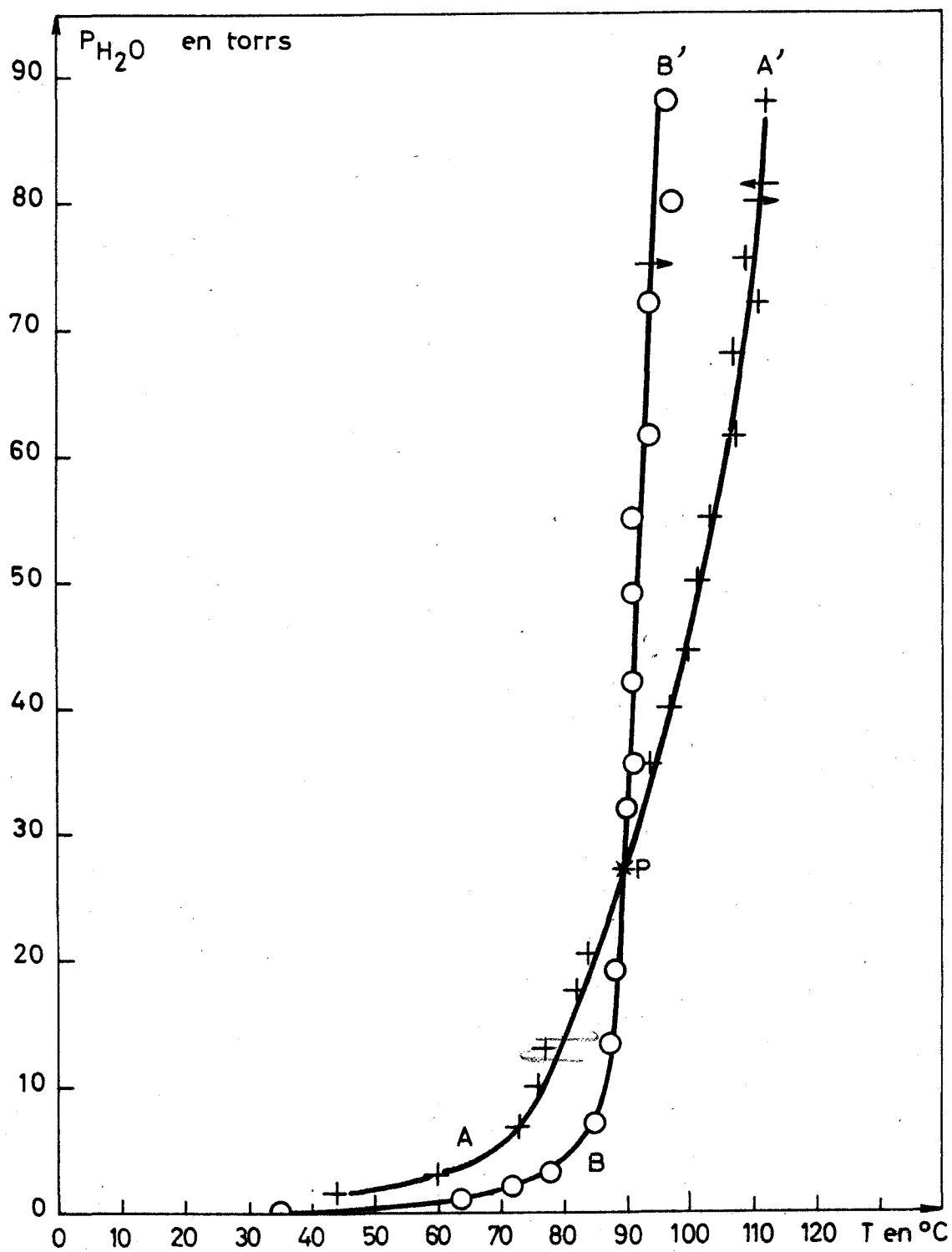


Fig. 18

Diagramme Pression Température

d'interpréter les thermogrammes de la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté.

En effet, au cours d'une programmation de température, la courbe de déshydratation de ce dihydrate se raccorde avec l'isobare d'équilibre du sulfate de calcium anhydre. L'isostère $\varepsilon = 0,5$ correspond pratiquement au brusque changement de pente de cet isobare. On comprend alors que pour des pressions inférieures à celle du point P, le thermogramme de déshydratation du sulfate dihydraté ne présente pratiquement aucun accident, alors que pour des pressions supérieures, le raccord des deux courbes se fait sur le pseudoplatau de l'isobare d'équilibre.

C O N C L U S I O N

Bien que cette réaction de décomposition ne soit pas réversible en présence de vapeur d'eau, la température de début de déshydratation d'un sulfate de calcium dihydraté de synthèse est une fonction de la pression de vapeur d'eau qui règne au-dessus du solide. Le produit obtenu a une teneur en eau qui dépend de la température et de la pression de vapeur d'eau.

Nous avons proposé des modèles, fondés sur la variance, pour les équilibres entre la vapeur d'eau et les hydrates salins. L'application de ces modèles au système divariant, eau-produit de déshydratation du sulfate de calcium dihydraté montre que ce produit est une solution solide d'insertion de l'eau dans le sulfate de calcium anhydre. Ce solide possède une symétrie hexagonale ; les molécules d'eau sont empilées suivant des directions parallèles à l'axe c du cristal et la saturation stérique de ce solide correspond à la composition $\text{Ca SO}_4, 0,66 \text{ H}_2\text{O}$. En définitive, il semble d'après nos résultats que l'on ne doit pas considérer l'existence d'un hémihydrate défini de sulfate de calcium. La composition $\text{Ca SO}_4, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ apparaît comme un état particulier de la solution solide.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) - M. SOUSTELLE, J.J. GARDET et B. GUILHOT - C.R. Acad Sc., 1970, 270, 212
- (2) - M. COGNAT - Mesures, 1966, 31, 77
- (3) - G. THOMAS - DEA Grenoble, Juin 1969
- (4) - J. PIOT - DEA Grenoble, Juin 1969
- (5) - B. BESSET et M. SOUSTELLE - Bull. Soc. Chim. 1969, 5, 1448
- (6) - B. BESSET et M. SOUSTELLE - Colloque Radiocristallographie "C.G.R."
Montpellier, Mai 1969
- (7) - P. PASCAL - Nouveau Traité de Chimie Minérale, 2^e édition, Masson, Paris,
1956, T.IV, p. 421
- (8) - DES CLOIZEAUX - Nach Dan A. System of Mineralogy, 1914, S 933, d'après
W.F. De JONG et J. BOUMAN (11)
- (9) - W.A. WOOSTER : Z. Kristallogr., 1936, 94, 375
- (10) - BRAGG : Atomic Structure of Minerals, 1937, S 129
- (11) - W.J. De JONG et J. BOUMAN - Z. Kristallogr., 1938, 100, 275
- (12) - F.H. GILLERY - X Ray Powder data, Fiche A.S.T.M., 6-0046
- (13) - J.J. GARDET - DEA Grenoble, Juin 1968
- (14) - HANDBOOK of Chemistry and Physics, 37^e édition, 1955-1956, p. 495
- (15) - R. PIECE - Helv. Chem. Acta 1956, 34 (5), 1427
- (16) - P. BARRIAC - Thèse de Doctorat d'Etat, Lyon, 1968
- (17) - R.E. GRIM et R.A. ROWLAND - J. Amer. Soc., 1944, 27, 65
- (18) - R.R. WEST - W.J. SUTTON - J. Amer. Ceram. Soc., 1954, 37, 221
- (19) - D.A. HOLDRIGE, E.C. WALKER - Trans. Brit. Ceram. Soc., 1967, 66 (10), 485
- (20) - T. WIEDMANN, Zement Kalk. gips. Otsch n° 17, 1960, 293-302
- (21) - M. SEKIYA, K. SETOYAMA - Koyo Kagaku Zasshi, 1966, 69 (9), 1833-5
- (22) - P.A.D. GARN - Thermoanalytical methods of investigation, Academic Press,
New-York, 1965, p. 58
- (23) - N.L. DILAKTORSKII, L.S. ARKHANGEL'SKAJA - Acad. Sci. USSR, 1958, Moscou,
p. 88-96
- (24) - M. HIDETOSCHI - Koyo Kagaku Zasshi, 1967, 70 (3), 261-263
- (25) - S. SPEIL, L.H. BERKELHAMER, J.A. PASK, B. DAVIS - U.S. Bur. Mines, Tech.
papers 1945, 664, d'après P.D. GARN (22)
- (26) - HANDBOOK of Chemistry and Physics, 37^{ème} édition, 1955-1956, p. 22-55
- (27) - H. LE CHATELIER - Z. phys. Chem., 1887, 1, 396
- (28) - P. LACHENY - Bull. Soc. Ceram., 1963, n° 76, 21
- (29) - P. JOLIBOIS - C.R. Acad. Sci., 1923, 176, 1317

- (30) - P. GAY - Min., Mag., 1965, 35 (270), 354
- (31) - G. BLANDINET - J.L. DETHEVE - J.P. PERON - Chim. Anal., 1968, 50, 385
- (32) - C.A. KINSER - Geol. Prof. Paper, USA, 1960, 400 B, 438
- (33) - TATSHO SAITO - Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, 1454
- (34) - J.D.C. Mac CONNEL - Min., Mag., 1965, 34, 327
- (35) - M. LEBAILLY - Rev. Mater. Constr. Trav.Publ., 1966, 615, 496
- (36) - M.C. BALL, L.S. NORWOOD - J. Chem. Soc. A. 1969, 11, 1633
- (37) - M. MICHEL, C.R. Acad. Sci., 1955, 241, 1462
- (38) - K.K. KELLEY, J.C. SOUTHARD, C.T. ANDERSON - Technical Paper 1941, 625
- (39) - J.A. SCHEDLING, J. WEIN - Osterr. Akad. Wiss. Mathnaturw. Kl Sitzber, Abt II, 1955, 164, 175-87
- (40) - H.B. WEISER, W.O. MILLIGAN, W.C. ELKHOLM - I. Am. Chem. Soc. 1936, 94, 375
- (41) - P. GALLITELLI - Periodical Mineral. Ital., 1933, 4, 132
- (42) - O.W. FLÖRKE - N. Jb. Mineral. Abb, 1952, 84 (5), 189-240
- (43) - H. JUNG - Z. Anorg. Chem. 1925, 142, 73
- (44) - C.W. BUNN - J. Sci. Instr. 1941, 18, 72
- (45) - R. CAND, P. CHATELAIN - Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 1968, 81, 10
- (46) - HANDBOOK of Chemistry and Physics, 37ème édition, 1955-1956, p. 2144-2145
- (47) - HANDBOOK of Chemistry and Physics, 37ème édition, 1955-1956, p. 2079-2081
- (48) - E. ONORATO - Periodical Mineral, 1932, 3, 135

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse,

J.BESSON

VU, et permis d'imprimer

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E.BONNIER

